

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/082493 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 53/62, 53/50, 53/56, B01J 19/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003449

(22) 国際出願日: 2005年3月2日 (02.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
 特願2004-057603 2004年3月2日 (02.03.2004) JP  
 特願2004-057604 2004年3月2日 (02.03.2004) JP  
 特願2004-091852 2004年3月26日 (26.03.2004) JP  
 特願2004-091853 2004年3月26日 (26.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 中国電力株式会社 (THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 Hiroshima (JP). 三菱重工業株式会社

(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).

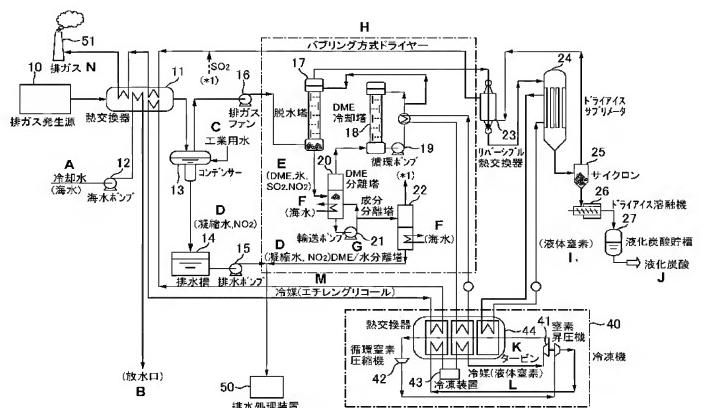
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平野 義男 (HIRANO, Yoshio) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 引野 健治 (HIKINO, Kenji) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 角谷 貢 (KAKUTANI, Mitsugu) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 清木 義夫 (SEIKI, Yosio) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 常岡 晋 (TSUNEOKA, Susumu) [JP/JP]; 〒8508610 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内 Nagasaki (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR TREATING EXHAUST GAS, AND METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATING CARBON DIOXIDE

(54) 発明の名称: 排ガスの処理方法、排ガスの処理システム、二酸化炭素の分離方法、及び二酸化炭素分離装置



- 10... SOURCE OF EXHAUST GAS
- 11... HEAT EXCHANGER
- 12... SEA WATER PUMP
- 13... CONDENSER
- 14... WASTEWATER TANK
- 15... WASTEWATER PUMP
- 16... EXHAUST GAS FAN
- 17... DEWATERING TOWER
- 18... DME COOLING TOWER
- 19... CIRCULATION PUMP
- 20... DME SEPARATION TOWER
- 21... TRANSFER PUMP
- 22... COMPONENT SEPARATION TOWER
- 23... REVERSIBLE HEAT EXCHANGER
- 24... DRY ICE SUBLIMATOR
- 25... CYCLONE
- 26... DRY ICE MELTING MACHINE
- 27... LIQUEFIED CARBONIC ACID STORAGE TANK
- 40... REFRIGERATOR
- 41... NITROGEN PRESSURE ENHANCING MACHINE

- 42... CIRCULATING NITROGEN COMPRESSOR
- 43... REFRIGERATING DEVICE
- 44... HEAT EXCHANGER
- 50... WASTEWATER TREATMENT APPARATUS
- A... COOLING WATER(SEA WATER)
- B... WATER DISCHARGING PORT
- C... INDUSTRIAL WATER
- D... (CONDENSED WATER, NO<sub>2</sub>)
- E... (DME, ICE, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>)
- F... (SEA WATER)
- G... DME/WATER SEPARATING TOWER
- H... BUBBLING TYPE DRYER
- I... LIQUID NITROGEN
- J... LIQUEFIED CARBONIC ACID
- K... TURBINE
- L... COOLING MEDIUM (LIQUID NITROGEN)
- M... COOLING MEDIUM (ETHYLENE GLYCOL)
- N... EXHAUST GAS

(57) Abstract: A method for treating an exhaust gas, which comprises passing an exhaust gas discharged from a boiler using coal or LNG as a fuel through a cooling medium, to cool the exhaust gas to a first temperature at which carbon dioxide is not solidified and a nitrogen oxide or a sulfur oxide is liquefied or solidified, to thereby liquefy or solidify a nitrogen oxide or a sulfur oxide contained in the above exhaust gas as a harmful gas component and separate it from the exhaust gas and simultaneously remove the moisture contained in the exhaust gas, and then cool the resultant exhaust gas to a second temperature at which carbon dioxide is solidified, to thereby solidify the carbon dioxide contained in the exhaust gas and separate the carbon dioxide from the exhaust gas.

(57) 著要: 石炭焚きボイラや LNG 焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが、窒素酸化物または硫黄酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物または硫黄酸化物を液化または固化させて排ガスから分離するとともに排ガスに含まれる水分を除去し、排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させ

WO 2005/082493 A1

て二酸化炭素を排ガスから分離するようにする。



(74) 代理人: 一色国際特許業務法人 (ISSHIKI & CO); 〒1050004 東京都港区新橋2丁目12番7号 労金新橋ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

排ガスの処理方法、排ガスの処理システム、二酸化炭素の分離方法、及び二酸化炭素分離装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、排ガスの処理方法及びシステムに関する。

### 背景技術

[0002] 発電所や化学プラント等における石炭焚きボイラ、製鉄所における高炉、コークス炉、転炉等から排出される排ガス中に含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物等の有害ガス成分は、例えば、湿式脱硫処理装置や脱硝触媒による脱硝処理装置等を用いて分離・除去されている。また、より効率の高い有害ガス成分の分離・除去方法として、活性炭を用いる、いわゆる物理吸着法が知られている。

[0003] 他方、昨今では大気中の二酸化炭素量が増加し、温室効果と呼ばれている大気温度の上昇との関係が問題となってきている。二酸化炭素発生量の増加の原因は、化石燃料の燃焼により生ずるもののが大半である。このため、発電所や化学プラント等においては、環境面から排ガス中に含まれる二酸化炭素をなるべく大気中に排出させないようにすることが求められている。

特許文献1：特開2000-317302号公報

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] このような中で、例えば石炭焚きボイラ、製鉄所における高炉、コークス炉、転炉等から排出される排ガスの処理に関しては、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を効率よく除去するとともに、二酸化炭素については効率よく回収する必要があり、有害ガス成分の除去と二酸化炭素の回収とを一連の処理として効率よく連続的に行うことができる排ガスの処理システムが必要とされている。

[0005] また例えばLNG焚きボイラ等から排出される排ガスの処理に関しては、窒素酸化物等の有害ガス成分を効率よく除去するとともに、二酸化炭素についても効率よく回収する必要があり、有害ガス成分の除去と二酸化炭素の回収とを一連の処理として効率よく連続的に行うための仕組みが必要とされている。

- [0006] そしてこれらの排ガスの処理に関しては、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を効率よく除去するとともに、二酸化炭素についても効率よく回収する必要があり、有害ガス成分の除去と二酸化炭素の回収とを一連の処理として効率よく連続的に行うことができる排ガスの処理システムが必要とされている。
- [0007] ここで排ガスに含まれる二酸化炭素を回収する技術において、排ガスから二酸化炭素を分離する技術はそのための要素技術として重要である。そのような技術として、例えば特許文献1には、排ガス中の炭酸ガスをドライアイスとして固化・分離し、さらに加熱・加圧することにより液体の二酸化炭素とする技術が開示されている。同文献に開示されている方法は、例えば図11に示す方法により実施することができる。同図に示す方法では、まずその外側に冷媒1100を流通させた熱交換器の伝熱管1102の内部に、二酸化炭素を分離しようとするガス1103を流通させ、これによりガス中に含まれる二酸化炭素をドライアイス化(固化)し、捕集容器1104に捕集する。そして捕集容器1104に捕集したドライアイス1105を、捕集容器1103から液化装置1106に移し、液体の二酸化炭素1107として回収する。なお、捕集したドライアイス1105を液化しているのは貯留や輸送の便宜の為である。
- [0008] ここで図11に示す方法では、ドライアイスを伝熱管1102の内側に析出させている。このため、析出したドライアイスにより伝熱管1102の管路が閉塞されて、装置の連続運転もしくは自動運転が難しいという問題がある。また固化部である捕集容器1104と液化部である液化装置1106とがそれぞれ別体の装置で構成されているため、二酸化炭素を捕集容器1104から液化装置1106に搬送する仕組みも必要である。つまり図11に示す方法では、ガス中から二酸化炭素を分離するプロセスを連続的に効率良く運転することができず、とくに火力発電所や製鉄所等の大量の排ガス発生源に適用しようとする場合には、性能面で必ずしも十分であるとはいえない。
- [0009] 本発明は以上のような背景に鑑みてなされたものであって、排ガスから、有害ガス成分を効率よく除去し、かつ、二酸化炭素を効率よく回収することができる排ガスの処理方法及びシステムを提供することを目的とする。
- 課題を解決するための手段
- [0010] 本発明の請求項1にかかる発明は、排ガスの処理方法であって、排ガスを冷却媒

体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる前記窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離する第1のプロセスと、前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する第2のプロセスとを含むこととする。

- [0011] ここで上記第1の温度は、二酸化炭素を液化もしくは固化させないが、水分、二酸化窒素については液化または固化させる温度である。また、上記第2の温度は、二酸化炭素が固化させる温度である。
- [0012] 本発明では、有害ガス成分を含んだ排ガスを、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる窒素酸化物を液化または固化させて排ガスから分離し(第1のプロセス)、その後、さらに排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却して排ガス中の二酸化炭素を固化させて排ガスから分離する(第2のプロセス)ようにしている。ここで第1のプロセスでは、排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されずに排ガス中に残留することになるため、続く第2のプロセスにおいて確実に二酸化炭素を回収することができる。また、窒素酸化物を有害ガス成分として含む排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率よく回収することができる。
- [0013] 本発明の請求項2にかかる発明は、請求項1に記載の排ガスの処理方法であって、排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離する第1のプロセスと、前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する第2のプロセスと、を含むこととする。
- [0014] ここで上記第1の温度は、二酸化炭素を液化または固化させないが、水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物については液化または固化させる温度である。また、上記第2の温度は、二酸化炭素が固化させる温度である。

- [0015] 本発明では、有害ガス成分を含んだ排ガスを、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫黄酸化物については液化または固化させる第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて排ガスから分離し(第1のプロセス)、その後、さらに排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却して排ガス中の二酸化炭素を固化させて排ガスから分離する(第2のプロセス)ようにしている。ここで第1のプロセスでは、排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガスに二酸化炭素が残留することとなり、続く第2のプロセスにおいて確実に二酸化炭素を回収することができる。また、有害ガス成分として窒素酸化物及び硫黄酸化物を含んだ排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率よく回収することができる。
- [0016] 本発明の請求項3にかかる発明は、請求項2に記載の排ガスの処理方法において、前記第1のプロセスにより前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより、前記有害ガス成分と前記冷却媒体とを分離するプロセスを含むこととする。  
本発明によれば、前記有害ガス成分から確実に冷却媒体を回収することが可能となり、これにより冷却媒体を有効に利用することができる。
- [0017] 本発明の請求項4にかかる発明は、請求項3に記載の排ガスの処理方法において、前記有害ガス成分から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させるプロセスを含むこととする。  
このように冷却媒体を循環させて用いることで、冷却媒体が有効に利用されることとなる。
- [0018] 本発明の請求項5にかかる発明は、請求項2～4のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記第1のプロセスにより前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより、前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離するプロセスを含むこととする。  
これにより前記有害ガス成分に含まれる窒素酸化物を排ガスから分離することができ、前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離することができる

。

[0019] 本発明の請求項6にかかる発明は、請求項2～5のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。

上記第1のプロセスにおいて、液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するために、上記冷却媒体には、有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また、冷却媒体によって効率よく有害ガス成分を液化または固化させるべく、上記冷却媒体には、有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが求められる。さらに、上記第2のプロセスにおいて排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するために、上記冷却媒体は、二酸化炭素を吸収しにくい性質であることが要求される。本発明におけるジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンは、いずれもこのような条件を満たしている。

[0020] 本発明の請求項7にかかる発明は、請求項2～6のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記第1のプロセスは、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離するプロセスを含むこととする。

第1のプロセスにおいて排ガスに含まれる水分が分離されることで、第2のプロセスにおいて二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0021] 本発明の請求項8にかかる発明は、請求項2～7のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記第2のプロセスは、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させるプロセスを含むこととする。

このように二酸化炭素(ドライアイス)を液化することで、二酸化炭素の貯留性や運搬性が向上し、二酸化炭素の取扱い性を向上させることができる。

[0022] 本発明の請求項9にかかる発明は、請求項2～8のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記第1のプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した後に水と熱交換させることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分および煤塵を除去する前プロセスを行うこととする。

このような前プロセスを行うことで、排ガスから水分、有害ガス成分および煤塵を確

実に除去することが可能となる。

- [0023] 本発明の請求項10にかかる発明は、排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第2の装置と、を含むこととする。
- [0024] 本発明の請求項11にかかる発明は、請求項10に記載の排ガスの処理システムであって、排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第2の装置と、を含むこととする。
- [0025] 本発明の請求項12にかかる発明は、請求項11に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガス成分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分については気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分と前記冷却媒体とを分離する装置を含むこととする。
- [0026] 本発明の請求項13にかかる発明は、請求項11に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記有害ガス成分から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させる装置を含むこととする。
- [0027] 本発明の請求項14にかかる発明は、請求項11～13のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこととする。
- [0028] 本発明の請求項15にかかる発明は、請求項11～14のいずれかに記載の排ガス

の処理システムにおいて、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。

- [0029] 本発明の請求項16にかかる発明は、請求項11～15のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置は、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離する装置を含むこととする。
- [0030] 本発明の請求項17にかかる発明は、請求項11～16のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第2の装置は、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させる装置を含むこととする。
- [0031] 本発明の請求項18にかかる発明は、請求項11～17のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置により行われるプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した後に水と熱交換させることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分および煤塵を除去する前プロセスを行う装置を含むこととする。
- [0032] 本発明の請求項19にかかる発明は、排ガスの処理方法であって、LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離する第1のプロセスと、前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する第2のプロセスと、を含むこととする。
- [0033] 本発明では、LNG焚きボイラから排出される排ガスを、二酸化炭素を固化させないが二酸化窒素を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより窒素酸化物を液化または固化させて分離し(第1のプロセス)、その後、さらに排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却して排ガス中の二酸化炭素を固化させて排ガスから分離するようにしている。ここで第1のプロセスでは、排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガスに二酸化炭素が残留することとなり、続く第2のプロセスにおいて確実に二酸化炭素を回収することができる。また、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、有害ガス成分及び二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0034] 本発明の請求項20にかかる発明は、請求項19に記載の排ガスの処理方法において、前記第1のプロセスにより固化された前記窒素酸化物を固液分離装置に導くことにより、前記窒素酸化物と冷却媒体とを分離するプロセスを含むこととする。

これにより前記有害ガス成分とこれに混在する前記冷却媒体とを分離することができる。

[0035] 本発明の請求項21にかかる発明は、請求項20に記載の排ガスの処理方法において、前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離するプロセスを含むこととする。

この発明によれば、前記冷却媒体を効率よく回収することが可能となり、冷却媒体が有効に利用されることとなる。

[0036] 本発明の請求項22にかかる発明は、請求項21に記載の排ガスの処理方法において、前記液体から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させるプロセスを含むこととする。

このように冷却媒体を循環させて用いることで、冷却媒体が有効に利用されることとなる。

[0037] 本発明の請求項23にかかる発明は、請求項19～22のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。

[0038] 上記第1のプロセスにおいて、上記冷却媒体には、液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また、冷却媒体によって効率よく有害ガス成分を液化または固化させるべく、冷却媒体としては、有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが求められる。さらに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく上記第2のプロセスで回収するために、上記冷却媒体は、二酸化炭素を吸収しにくい性質であることも必要である。本発明のジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンは、いずれもこのような条件を満たしている。

[0039] 本発明の請求項24にかかる発明は、請求項19～23のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記第1のプロセスは、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離するプロセスを含むこととする。

このように第1のプロセスにおいて排ガスに含まれる水分が分離されることで、第2のプロセスにおいて二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0040] 本発明の請求項25にかかる発明は、請求項19～24のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記第2のプロセスは、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させるプロセスを含むこととする。

このように二酸化炭素(ドライアイス)を液化することで、二酸化炭素の貯留性や運動性が向上し、二酸化炭素の取扱い性を向上させることができる。

[0041] 本発明の請求項26にかかる発明は、請求項19～25のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、前記第1のプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した後に水と熱交換させることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分を除去する前プロセスを行うこととする。

このような前プロセスを行うことで、排ガスから水分、有害ガス成分を確実に除去することが可能となる。

[0042] 本発明の請求項27にかかる発明は、請求項19～26のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により、前記第1または第2のプロセスのうちの少なくともいずれかのプロセスにおける前記排ガスもしくは前記冷却媒体の冷却を行うこととする。

このように第1または第2のプロセスのうちの少なくともいずれかのプロセスにおける前記排ガスもしくは前記冷却媒体の冷却を、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱を利用して行うことで、冷却のためのエネルギーが節約されることとなる。

[0043] 本発明の請求項28にかかる発明は、排ガスの処理システムであって、LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に

冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第2の装置と、を含むこととする。

- [0044] 本発明の請求項29にかかる発明は、請求項28に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置により固化された前記窒素酸化物を固液分離装置に導くことにより、前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離する装置を含むこととする。
- [0045] 本発明の請求項30にかかる発明は、請求項29に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置を含むこととする。
- [0046] 本発明の請求項31にかかる発明は、請求項30に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記液体から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させる装置を含むこととする。
- [0047] 本発明の請求項32にかかる発明は、請求項28～31のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。
- [0048] 本発明の請求項33にかかる発明は、請求項28～32のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置は、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離する装置を含むこととする。
- [0049] 本発明の請求項34にかかる発明は、請求項28～33のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第2の装置は、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させる装置を含むこととする。
- [0050] 本発明の請求項35にかかる発明は、請求項28～34のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置により行われるプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した後に水と熱交換させることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分を除去する前プロセスを行う装置を含むこととする。
- [0051] 本発明の請求項36にかかる発明は、請求項28～35のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により、前記第1または第2の装置のうちの少なくともいずれかの装置における前記排ガスも

しくは前記冷却媒体の冷却を行うこととする。

- [0052] 本発明の請求項37にかかる発明は、排ガスの処理システムであって、排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離する第1の装置と、窒素酸化物及び硫黄酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第2の装置と、を備えることとする。
- [0053] このように本発明では第1の装置において有害ガス成分を含んだ排ガスを、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させる温度に冷却することにより、排ガスに含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて分離するようにしている。このため第1の装置では排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガス中に二酸化炭素が残留することとなり、第2の装置において確実に二酸化炭素を回収することができる。また第2の装置によれば、二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器内で行うことができる。また本発明の排ガス処理システムによれば単純な装置で排ガスから二酸化炭素を分離することができ、低コストで効率よく確実に排ガスから二酸化炭素を回収する仕組みを実現できる。また特別な液化装置を用いることなく、二酸化炭素を運搬や貯留に便利な液体として排出することができる。従って本発明の排ガス処理システムによれば、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率よく確実に回収することができる。
- [0054] 本発明の請求項38にかかる発明は、請求項37に記載の排ガスの処理システムであって、前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガス成分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分については気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分と前記冷却媒体とを分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分から確実に冷却媒体を回収することが可能となり、これにより冷却媒体を有効に利用することができる。

[0055] 本発明の請求項39にかかる発明は、請求項37または38に記載の排ガスの処理システムであって、前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分に含まれる窒素酸化物を排ガスから分離することができ、前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離することができる。

[0056] 本発明の請求項40にかかる発明は、排ガスの処理システムであって、LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、窒素酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する第2の装置と、を備えることとする。

[0057] このように本発明では第1の装置においてLNG焚きボイラから排出される排ガスを二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより窒素酸化物を液化または固化させるようにしている。このため、第1の装置では排ガスに含まれる二酸化炭素については分離されず、排ガスに二酸化炭素が残留することとなり、第2の装置において効率よく確実に二酸化炭素を回収することができる。また第2の装置によれば二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器内で行うことができる。また本発明の排ガス処理システムによれば単純な装置で排ガスから二酸化炭素を分離することができ、低成本で効率よく確実に排ガスから二酸化炭素を回収する仕組みを実現することができる。また特別な液化装置を用いることな

く、二酸化炭素を運搬や貯留に便利な液体として排出することができる。従って本発明の排ガス処理システムによれば、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、有害ガス成分を除去しつつ二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0058] 本発明の請求項41にかかる発明は、請求項40に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記第1の装置により固化された前記窒素酸化物を固液分離装置に導くことにより、前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離する装置を含むこととする。

これにより前記有害ガス成分とこれに混在する前記冷却媒体とを効率よく確実に分離することができる。

[0059] 本発明の請求項42にかかる発明は、請求項41に記載の排ガスの処理システムにおいて、前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置を含むこととする。

これにより前記冷却媒体を効率よく回収することが可能となり、冷却媒体が有効に利用されることとなる。

[0060] 本発明の請求項43にかかる発明は、請求項37～42のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこととする。

[0061] 液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、上記冷却媒体として有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また冷却媒体によって効率よく有害ガス成分を液化または固化させるべく、冷却媒体としては有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが求められる。さらに排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するために、上記冷却媒体は二酸化炭素を吸収しにくい性質であることも必要である。ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンは、いずれもこのような条件を満たしている。

[0062] 本発明の請求項44にかかる発明は、請求項37～43のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、前記第2の装置による前記二酸化炭素の前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内部に冷媒が流通さ

れる冷媒流通管の外面に接触させることにより行われることとする。

このようにすることで、ドライアイスは冷媒流通管の外面に析出することとなり、伝熱管の管路が閉塞されることもなく、連続運転や自動運転を容易に実施することができる。

[0063] 本発明の請求項45にかかる発明は、請求項37～44のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていることとする。

このように冷媒流通管を蛇行させて設けることで、ガスと冷媒流通管の接触面積を十分に確保することができ、二酸化炭素を効率よく固化させることができる。

[0064] 本発明の請求項46にかかる発明は、二酸化炭素の分離方法であって、二酸化炭素を含んだガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出することとする。

この発明によれば、二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器内で行うことができる。また上記方法は単純な装置で実現することが可能であり、低コストで効率よく確実にガスから二酸化炭素を分離できる。また特別な液化装置を用いることなく、二酸化炭素を運搬や貯留に便利な液体として排出できる。

[0065] 本発明の請求項47にかかる発明は、請求項46に記載の二酸化炭素の分離方法であって、前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内部に冷媒が流通される冷媒流通管の外面に接触させることにより行われることとする。

この発明によれば、ドライアイスは冷媒流通管の外面に析出することとなり、伝熱管の管路が閉塞されることもなく、連続運転や自動運転を容易に実現できる。

[0066] 本発明の請求項48にかかる発明は、請求項47に記載の二酸化炭素の分離方法であって、前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていることとする。

このように冷媒流通管を蛇行させて設けることで、ガスと冷媒流通管の接触面積を十分に確保することができ、二酸化炭素を効率よく固化させることができる。

[0067] 本発明の請求項49にかかる発明は、請求項46に記載の二酸化炭素の分離方法

であって、前記固化した二酸化炭素の前記昇温は前記耐圧容器に設けられた伝熱管もしくは電熱式のヒータにより行われることとする。

- [0068] 本発明の請求項50にかかる発明は、請求項46に記載の二酸化炭素の分離方法であって、前記耐圧容器は、前記二酸化炭素を含んだガスを前記耐圧容器に流入させるガス流入口と、前記耐圧容器内のガスを前記耐圧容器の外に排出するガス排出口と、前記液化した二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する液体排出口と、を有することとする。
- [0069] 本発明の請求項51にかかる発明は、請求項46または47に記載の二酸化炭素の分離方法であって、前記ガスには窒素酸化物もしくは硫黄酸化物が含まれることとする。
- [0070] 本発明の請求項52にかかる発明は、その内部にガスを流入させるガス流入口、その内部のガスを排出するガス排出口、及びその内部の液体を排出する液体排出口、を有する耐圧容器と、前記耐圧容器の内部に設けられる冷却器と、前記耐圧容器の内部を昇温させる伝熱器と、を用いて行う二酸化炭素の分離方法であって、前記ガス流入口から二酸化炭素を含んだガスを前記耐圧容器に流入し、前記ガスを前記冷却器に接触させることにより前記二酸化炭素を冷却固化し、前記ガス流入出口を閉じるとともに前記耐圧容器を密閉し、前記伝熱器により前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、前記液体排出口から液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出することとする。
- [0071] 本発明の請求項53にかかる発明は、二酸化炭素分離装置であって、その内部にガスを流入させるガス流入口、その内部のガスを排出するガス排出口、及びその内部の液体を排出する液体排出口、前記ガス流入口に流入する気体の量を制御する制御バルブ、前記ガス排出口から排出させる気体の量を制御する制御バルブ、及び前記液体排出口から排出する液体の量を制御する制御バルブ、を有する耐圧容器と、前記耐圧容器の内部に設けられる冷却器と、前記耐圧容器の内部を昇温させる伝熱器と、を備えることとする。

図面の簡単な説明

[0072] [図1]本発明の一実施形態による排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。

[図2A]本発明の一実施形態による二酸化硫黄濃度が80ppmの模擬ガスをDME中に流通させた場合における模擬ガス中二酸化硫黄の濃度変化の測定結果を示す図である。

[図2B]本発明の一実施形態による二酸化硫黄、一酸化窒素についての冷却媒体への溶解量の測定に用いた装置の構成を示す図である。

[図2C]本発明の一実施形態による模擬排ガスの組成を示す図である。

[図2D]本発明の一実施形態による二酸化硫黄、一酸化窒素についての冷却媒体への溶解量の測定結果を示す図である。

[図2E]本発明の一実施形態による模擬ガスの温度に対する二酸化炭素の回収率の測定に用いたドライアイスサブリメータ24の構成を示す図である。

[図2F]本発明の一実施形態による図2Eにおける矢印Aで示す方向から見たドライアイスサブリメータ24の側面図である。

[図2G]本発明の一実施形態による模擬ガスの温度に対する二酸化炭素の回収率の測定結果を示す図である。

[図3]本発明の一実施形態による排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。

[図4A]本発明の一実施形態による二酸化硫黄濃度が80ppmの模擬ガスをDME中に流通させた場合における模擬ガス中の二酸化硫黄の濃度変化の測定結果を示す図である。

[図4B]本発明の一実施形態による二酸化硫黄、一酸化窒素についての冷却媒体への溶解量の測定に用いた装置の構成を示す図である。

[図4C]本発明の一実施形態による模擬排ガスの組成を示す図である。

[図4D]本発明の一実施形態による二酸化硫黄、一酸化窒素についての冷却媒体への溶解量の測定結果を示す図である。

[図4E]本発明の一実施形態による模擬ガスの温度に対する二酸化炭素の回収率の測定に用いたドライアイスサブリメータ24の構成を示す図である。

[図4F]本発明の一実施形態による図2Eにおける矢印Aで示す方向から見たドライアイスサブリメータ24の側面図である。

[図4G]本発明の一実施形態による模擬ガスの温度に対する二酸化炭素の回収率の測定結果を示す図である。

[図5]本発明の一実施形態による排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。

[図6]本発明の一実施形態による二酸化硫黄濃度が80ppmの模擬ガスをDME中に流通させた場合における模擬ガス中の二酸化硫黄の濃度変化の測定結果を示す図である。

[図7]本発明の一実施形態による二酸化炭素分離装置30の概略的な構成を示す図である。

[図8]本発明の一実施形態による二酸化炭素分離装置30を用いて行われる排ガス中に含まれる二酸化炭素を分離するプロセスを説明するプロセスフローを示す図である。

[図9]二酸化炭素のT-P(温度-圧力)線図を示す図である。

[図10]本発明の一実施形態による排ガス処理システムの概略的な構成を示す図である。

[図11]二酸化炭素を分離する技術の一つを説明する図である。

### 符号の説明

- [0073] 10 排ガス発生源／11 熱交換器  
13 凝縮器(コンデンサ)／14 排水槽  
17 脱水塔／18 DME冷却塔  
20 DME分離塔／22 成分分離塔  
23 リバーシブル熱交換器／24 ドライアイスサプリメータ  
25 サイクロン／26 ドライアイス溶融機  
27 液化炭酸貯槽／28 固液分離装置  
30 二酸化炭素分離装置／40 冷凍機  
50 排水処理装置／51 煙突

### 発明を実施するための最良の形態

- [0074] 以下に、本発明にかかる排ガスの処理システム(以下、排ガス処理システムと称する)の好適な実施形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。

## [0075] =第1実施形態=

図1に本発明の第1実施形態にかかる排ガス処理システムの概略的な構成を示している。本実施形態の排ガス処理システムは、発電所や化学プラント等における、石炭焚きボイラ・重油焚きボイラ、製鉄所における高炉、コークス炉、転炉等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するための仕組みを提供するものである。

[0076] 本実施形態の排ガス処理システムにおいては、まず前プロセスとして、排ガス発生源10から排出される、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器11及び凝縮器(コンデンサ)13に収容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する。次に第1のプロセスとして上記のように室温程度に冷却された排ガスを脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を液化または固化させて、これらを排ガスから分離する。次に第2のプロセスとして、水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を分離した前記排ガスを、ドライアイスサブリメータ24において前記第1の温度よりもさらに低い第2の温度に冷却することにより、前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する。

[0077] ここで上記第1のプロセスにおいて分離された上記有害ガス成分には、上記冷却媒体が混在しているが、排ガスの処理システムを効率よく運用するためには上記冷却媒体は循環させて有效地に利用することが好ましい。そこで本実施形態では、冷却媒体及び有害ガス成分の気化温度差を利用する蒸発法により有害ガス成分から冷却媒体を分離して回収し、回収した冷却媒体を再び冷却媒体として用いるようにしている。なお、蒸発法では、加熱のためのエネルギーが必要であるが、冷却媒体として沸点の低いものを採用することによって、前記エネルギーを低減させることができる。

[0078] 排ガスに含まれている二酸化炭素を上記第2のプロセスにおいて効率よく回収するには、水分や有害ガス成分を液化もしくは固化させる際に、二酸化炭素が液化又は固化してしまわないようにすることが必要である。ここで火力発電所排ガス中の二酸

化炭素は、所定の温度以下で固化してドライアイスとなる。そこで、二酸化炭素を固化させてしまわないようにするために、脱水塔17の出口におけるガス温度は上記所定温度よりも高温とする。

- [0079] 上記第1のプロセスにおいて、上記冷却媒体には、液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するために、有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが要求される。また有害ガス成分を効率よく液化または固化させるべく、上記冷却媒体には、有害ガス成分を吸収しやすい性質であることが要求される。さらに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく上記第2のプロセスで回収するために、上記冷却媒体には、二酸化炭素が溶けにくい性質であることが要求される。
- [0080] これらの要求を満たす具体的な冷却媒体としては、ジメチルエーテル(以下、DMEと称する)があげられる。なお、DME以外の物質についても、上述した上記冷却媒体としての上記の各要求を満たしていれば、上記冷却媒体として用いることができる。例えば、無機塩類(塩化ナトリウム、塩化カリウム等)、臭素化合物(臭化リチウム、臭化プロム等)、エーテル類(ジメチルエーテル、メチルエーテル等)、アルコール類(メタノール、エタノール等)、シリコンオイル類、パラフィン系炭化水素(プロパン、正ブタン等)、オレフィン系炭化水素等、上記の各要求を満たす物質であれば、上記冷却媒体として用いることができる。具体的にはメタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼン等を上記冷却媒体として用いることができる。上記冷却媒体から、液化もしくは固化した有害ガス成分を分離するためには、冷却媒体となる物質と有害ガス成分との沸点の差が大きい方が有利である。このような観点からは、上記冷媒としては、エーテル類、アルコール類が好適である。
- [0081] 図2Aに二酸化炭素濃度が10%の模擬ガスをDMEに流通させた場合における、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度変化の測定結果を示している。同図に示すように、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度は、模擬ガスのDMEへの流通開始時は模擬ガスがDMEに溶け込むために一時的に低下する。その後は時間とともに次第にDMEに流通させる前の濃度(10%)に近づく。これはDME中の二酸化炭素が飽和状態となると、それ以上DME中に二酸化炭素が溶けにくくなるからである。なお、DMEが窒

素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を吸収しやすいことを確認すべく、本発明者らは有害ガス成分を含んだ模擬ガス(二酸化窒素:60ppm、二酸化硫黄:80ppm、アンモニア:10ppm)をDME中に流通させる試験を行った。その結果、模擬ガスのDMEへの流通開始後、1時間ほどで模擬ガス中の有害ガス成分は全て1ppm以下となることが確認できた。

[0082] 次に本実施形態の排ガスの処理システムの具体的な仕組みについて詳述する。まず前プロセスにおいて、石炭焚きボイラや重油焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスが熱交換器11に導入される。熱交換器11には、海水ポンプ12によって供給される海水(例えば25°C)、及び、冷凍機40から循環されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源10から導かれる排ガス(例えば55°C)は、熱交換器11を通過することにより、これら海水や冷媒によって室温程度に冷却される。

[0083] 热交換器11において、室温程度に冷却された排ガスは、次に凝縮器(コンデンサ)13へと導かれる。凝縮器13に導かれた排ガスは、当該凝縮器13に収容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガスに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分、有害ガス成分、煤塵等を含んだ液化水は、一旦、排水槽14に貯留された後、排水ポンプ15により排水処理装置50へと導かれる。凝縮器13を通過した後の排ガスは排ガスファン16によって次に脱水塔17へと導かれる。なお、凝縮器13において工業用水と熱交換されることにより、排ガスは室温程度から例えば5°Cに冷却される。

[0084] 脱水塔17では、排ガスについて更に脱水(除湿)及び有害ガス成分の除去が行われる。なお、排ガスに含まれる水分が脱水されることで、後に行われる排ガスに含まれる二酸化炭素の回収プロセスにおいて、二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0085] 脱水塔17では、排ガスが脱水塔17の下方側から導入される。脱水塔17に導入された排ガス(例えば5°C)は、排ガスを冷却するための冷却媒体として脱水塔17内に満たされているDMEにバーピング方式により流通される。脱水塔17に導入された排ガスは、DMEと熱交換されることにより冷却される。このときの冷却温度は、排ガス中

の水分や窒素酸化物、硫黄酸化物等の有害ガス成分については液化もしくは固化させるが、二酸化炭素については固化させない温度である。このような温度に排ガスを冷却することで、有害ガス成分については液化または固化されて排ガスから分離されるが、二酸化炭素については気体のまま排ガス中に残留することになる。

- [0086] ここで脱水塔17における、有害ガス成分の排ガスからの除去機能を確認すべく、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )、一酸化窒素(NO)についての冷却媒体への溶解量を測定した。図2Bにこの測定に用いた装置の構成を示している。同図に示すように、この装置210は、模擬排ガスを生成する混合器211、脱水塔17に見立てた模擬排ガスを冷却するための冷却容器212(例えば、試験管やビーカ)、模擬排ガスを冷却容器212に導入するガス導入管213、冷却容器212の上方に溜まったガスを冷却容器212の外に排出するためのガス排出管214を、同図に示すが如く接続したものである。
- [0087] 冷却容器212には、冷却媒体として、トルエン(0~5°C、液量100cc)が入っている。ガス導入管の開口部は、トルエンの液面よりも下に位置するようにセットされている。また、模擬排ガスとしては、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )、一酸化窒素(NO)、窒素( $\text{N}_2$ )を混合器によって混合したものを用いた。図2Cに模擬排ガスの組成を示す。測定は、模擬排ガスを一定速度(11/h)で冷却媒体に流通させることにより行った。
- [0088] 図2Dに測定結果を示す。同図では測定結果を冷却媒体(トルエン)の温度と、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )、一酸化窒素(NO)の溶解量(ppm)との関係をグラフで示している。グラフに記載されている2つの曲線は、夫々、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )の溶解量(ppm)、及び、一酸化窒素(NO)の溶解量(ppm)を、SRK(Soave-Redlich-Kwong)法による計算により求めた理論値である。また、同グラフに「○」印でプロットした部分は上記測定により取得された実測値であり、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )についての溶解量の実測値は48(ppm)、一酸化窒素(NO)についての溶解量の実測値は0.1(ppm)である。ここでこれらプロット部分の温度に対応する二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )の溶解量の理論値は36(ppm)、一酸化窒素(NO)の溶解量の実測値は0.07(ppm)であり、いずれの実測値についても理論値とほぼ一致していることがわかる。
- [0089] 以上の測定によって、冷却媒体の温度に応じた二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )及び一酸化窒

素(NO)の溶解量を理論的に求めることができることが確認できた。また脱水塔17において、排ガスから有害ガス成分を効率よく分離できることを検証することができた。

- [0090] 脱水塔17内のDMEは、DME冷却塔18において冷却されて循環的に供給されている。ここでDME冷却塔18には、冷凍機40において冷却された冷媒(液体窒素)が、循環ポンプ19によって循環されている。DMEは、前記冷媒と熱交換されることにより冷却される。
- [0091] 脱水塔17において排ガスが流通されることにより、液化または固化した水分及び有害ガス成分を含むこととなったDMEは、再利用のためにDME分離塔20へと導かれる。DME分離塔20に導かれたDMEは、海水と間接的に熱交換されることによりに昇温される(例えば-20°C)。この温度において、水分及び有害ガス成分は液体または固体であるがDMEは気体となる。このため、DMEはDME分離塔20の上方に浮上して他の成分と分離されることになる。DME分離塔20の上方に浮上してくるDMEは、次にDME分離塔20の上方から回収されてDME冷却塔18に導かれた後、脱水塔17に導かれる。このようにしてDMEは循環されて有効に利用されることとなる。またこのように冷却媒体としてのDMEが循環的に再利用されることで、本実施形態の排ガス処理システムは、系全体として冷却媒体が効率よく利用されて運用されることになる。
- [0092] 脱水塔17からDME分離塔20内に残留した液体または固体の水分及び有害ガス成分は、輸送ポンプ21によって成分分離塔22に導かれる。成分分離塔22に導かれた水分及び有害ガス成分は、成分分離塔22内で海水と間接的に熱交換されて昇温される(例えば5°C)。この温度において、水分及び二酸化窒素は液体であり、二酸化硫黄は気体である。そして気体となった二酸化硫黄は、成分分離塔22の上方から排出されて熱交換器11へと導かれ、排ガス発生源10から導かれる排ガス(例えば55°C)を冷却するための冷媒として利用されることになる。このように、二酸化硫黄が冷媒として利用されることで、冷却のために必要となる系全体としてのエネルギー消費量が抑えられ、効率的な処理が実現されることとなる。
- [0093] なお、冷媒として利用された後の排ガスは熱交換されることにより昇温され(例えば45°C)、煙突51に導かれて系外に排出される。一方、成分分離塔22内に残留する

二酸化硫黄以外の液化水や二酸化窒素等の有害ガス成分については排水処理装置50へと導かれる。

[0094] 脱水塔17の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガスは、リバーシブル熱交換器23へと導かれる。リバーシブル熱交換器23に導かれた排ガスは、このリバーシブル熱交換器23において、後述するサイクロン25から導かれる、排ガスとの間での熱交換により冷却された後、ドライアイスサプリメータ24に導かれる。ドライアイスサプリメータ24に導かれた排ガスは、ドライアイスサプリメータ24内に冷凍機40を通って循環されている冷媒(液体窒素)と間接的に熱交換されて冷却される。

[0095] ここでドライアイスサプリメータ24における二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の回収率を確認すべく、模擬ガスの温度に対する二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の回収率を測定した。この測定において用いたドライアイスサプリメータ24の構成を図2E及び図2Fに示している。なお、図2Eはドライアイスサプリメータ24の側面図であり、一方、図2Fは、図2Eにおける矢印Aで示す方向から見たドライアイスサプリメータ24の側面図である。これらの図に示すように、ドライアイスサプリメータ24は、鉛直に配置される2つの第1の円筒管241(材質は、例えばSUS304)と、これら第1の円筒管241の下方に水平に(すなわち、第1の円筒管241に対して垂直に)配置され、第1の円筒管241の夫々の内部と連通する、第2の円筒管242とを含んで構成されている。第1の円筒管241の内部には、その内部に冷媒(例えば液体窒素)が流通される冷媒流通管244(材質:銅、長さ900mm、20本、外側面の表面積7.1m<sup>2</sup>)が挿入されている。冷媒流通管244の外側面には、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )との接触面積を稼ぐべく、図示しないスクリュ状のフインが形成されている。第1の円筒管241及び第2の円筒管242の端部は、いずれも封止栓246によって封止されている。

[0096] 模擬ガスとしては、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )15%、窒素( $\text{N}_2$ )85%からなるものを用いた。測定は、模擬ガスを一方の第1の円筒管241の所定位置に設けられた導入口248から670(1/分)の流通速度で導入し、他の第1の円筒管241の所定位置に設けられた排出口249から排出することにより流通させて行った。ドライアイスサプリメータ24の内部空間247に導入された模擬ガスは、冷媒流通管244の外側面に接触することにより、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )は固化するが、窒素( $\text{N}_2$ )は固化しない温度まで冷却さ

れる。これにより模擬ガス中の二酸化炭素はドライアイスとなって第2の円筒管242内に堆積する。また模擬ガス中の窒素成分は排出口249から排出される。

- [0097] 図2Gに測定結果を示す。同図では、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )濃度が15%の模擬ガスを用いた場合における排出口249から排出される模擬ガスの温度と、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の回収率との関係をグラフで示している。この測定結果に示すように、ドライアイスサブリメータ24によって二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を効率よく回収できることが確認できた。
- [0098] ドライアイスサブリメータ24で生成されたドライアイスは、次にサイクロン25へと導かれる。サイクロン25では、ドライアイスと排ガスとが分離される。このうちの排ガスは、上述したようにリバーシブル熱交換器23に導かれて冷媒として利用される。このように、ドライアイスサブリメータ24で冷却された排ガスがリバーシブル熱交換器23において冷媒として利用されることで、冷却のために必要となる系全体としてのエネルギー消費量が抑えられ、効率的な処理が実現されることとなる。なお、リバーシブル熱交換器23において冷媒として利用された排ガスは、熱交換器11へと導かれる。そして、排ガスは熱交換器11において再び冷媒として利用され、その後は煙突51から系外に排出される。なお、大気への排ガスの放出については、系内での排ガスの蓄積を緩和するためにその一部を系外に逃がすものである。従って、大気放出される排ガス中の二酸化炭素の濃度は非常に低いものとなる。
- [0099] サイクロン25にて分離されたドライアイスは、次にドライアイス溶融機26へと導かれる。ドライアイス溶融機26に導かれたドライアイスは、ここで加圧されて液化される。ここでドライアイスが液化されることで、二酸化炭素の貯留性や運搬性が向上し、かつ、取り扱いやすくなる。なお、大量に生成されるドライアイスを効率よく液化すべく、ドライアイス溶融機26には、例えば、特開2000-317302号公報等に開示されるスクリュー型押出機構によるもの等が用いられる。液化された二酸化炭素は液化炭酸貯槽27に貯留され、液化炭酸として様々な目的に利用される。
- [0100] なお、図1に示したドライアイスサブリメータ24、サイクロン25、及びドライアイス溶融機26からなる構成については、図2Eに示した構成からなるドライアイスサブリメータ24の構成を採用することもできる。またこの場合において、第1の円筒管241は必ずしも2つに限られず、3つ以上とすることができる。

- [0101] ところで、上述した冷凍機40は、冷媒としての窒素ガスを冷却する。冷凍機40は、例えば電気エネルギー等のエネルギーによって繰り返し圧縮・膨張させることにより窒素ガスを冷却する。冷却により製造された液体窒素は、熱交換器11に循環されるエチレングリコールの冷却や、DME冷却塔18、ドライアイスサプリメータ24などに循環される当該液体窒素とは別の系統で流通される液体窒素等の冷媒の冷却に用いられる。冷凍機40は、タービン式の圧縮機41(窒素昇圧機)、循環窒素圧縮機42、冷媒を膨張させて低温を得る冷凍装置43、冷媒である液体窒素とエチレングリコールや別系統で流通される液体窒素とを熱交換させる熱交換器44、等を備える。
- [0102] 以上に説明したように、本実施形態の排ガス処理システムにあっては、石炭焚きボイラ・重油焚きボイラ、製鉄所における高炉、コークス炉、転炉等から排出される、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。またこのように水分や有害ガス成分を効率よく除去しつつ、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収することができる。
- [0103] なお、以上の説明において、排ガスからの除去対象となる有害ガスとしては、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化硫黄等の他の硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )、フッ化水素などのハロゲン化合物等があり、二酸化炭素の固化温度及び有害ガス成分の液化又は固化温度を適切に設定し、上記の冷却媒体として適切なものを選択することにより、これらの有害ガス成分を効率よく除去することができる。すなわち、これら以外の種類の有害ガスを含む排ガスを冷却媒体に流通させて第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる有害ガスを液化または固化させて排ガスから分離し、排ガスを前記第1の温度よりも低い第2の温度に冷却することにより、前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する構成からなる排ガスの処理システムを実現することができる。
- [0104] =第2実施形態=
- 図3に本発明の第2の実施形態にかかる排ガス処理システムの概略的な構成を示している。本実施形態の排ガス処理システムは、発電所や化学プラント等における、LNG焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物等の有害ガス成分

を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するための仕組みを提供するものである。

- [0105] この排ガス処理システムでは、まず前プロセスとして、排ガス発生源10から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器11及び凝縮器(コンデンサ)13に収容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する。次に、第1のプロセスとして、室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物を液化または固化させて、これらを排ガスから分離する。そして、第2のプロセスとして、水分、窒素酸化物を分離した前記排ガスを、ドライアイスサプリメータ24において前記第1の温度よりもさらに低い第2の温度に冷却することにより、前記排ガスに含まれている二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する。
- [0106] ここで上記第1のプロセスにおいて分離された、上記有害ガス成分には、上記冷却媒体が混在している。排ガスの処理システムを効率よく運用するためには、この冷却媒体は循環させて有効に利用することが好ましい。そこで本実施形態では、冷却媒体及び有害ガス成分の気化温度差を利用する蒸発法により、有害ガス成分から冷却媒体を分離して回収し、回収した冷却媒体を再び冷却媒体として用いている。なお、蒸発法では、加熱のためのエネルギーが必要であるが、冷却媒体として沸点の低いものを採用することによって、前記のエネルギーを低減させることができる。
- [0107] 排ガスに含まれる二酸化炭素を第2のプロセスにおいて効率よく回収するには、水分や有害ガス成分を液化もしくは固化させる際に、二酸化炭素が液化又は固化してしまわないようにすることが必要である。ここで火力発電所排ガス中の二酸化炭素は、所定の温度以下でドライアイスとなる。そこで、二酸化炭素を固化させてしまわないようにするために、脱水塔17出口のガス温度は上記所定温度よりも高温とする。
- [0108] 上記第1のプロセスにおいて、液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するために、上記冷却媒体としては有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても冷却媒体自身が固化してしまわない性質であることが必要である。また有害ガス成分を効率よく液化または固化させるべく、冷却媒体としては、有害ガス成分を吸

吸しやすい性質であることが要求される。さらに排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく上記第2のプロセスで回収するためには、上記冷却媒体としては二酸化炭素が溶けにくい性質であることが要求される。

- [0109] これらの要求を満たす具体的な冷却媒体としては、ジメチルエーテル(以下、DMEと称する)(凝固点:-141. 5°C、沸点:-24. 9°C)があげられる。なお、DME以外の物質についても、上述した上記冷却媒体についての上述の各要求を満たしていれば、上記冷却媒体として用いることができる。例えば、無機塩類(塩化ナトリウム、塩化カリウム等)、臭素化合物(臭化リチウム、臭化プロム等)、エーテル類(ジメチルエーテル、メチルエーテル等)、アルコール類(メタノール、エタノール等)、シリコンオイル類、パラフィン系炭化水素(プロパン、正ブタン等)、オレフィン系炭化水素等、上記の各要求を満たす物質であれば、上記冷却媒体として用いることができる。具体的にはメタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼン等を上記冷却媒体として用いることができる。上記冷却媒体から、液化もしくは固化した有害ガス成分を分離するためには、冷却媒体となる物質と有害ガス成分との沸点の差が大きい方が有利である。このような観点からは、上記冷媒としては、エーテル類、アルコール類が好適である。
- [0110] 図4Aに二酸化炭素濃度が10%の模擬ガスをDMEに流通させた場合における、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度変化の測定結果を示している。この図に示すように、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度は、模擬ガスのDMEへの流通開始時は模擬ガスがDMEに溶け込むために一時的に低下するが、その後は時間とともに次第にDMEに流通させる前の濃度(10%)に近づいている。これはDME中の二酸化炭素が飽和状態になると、それ以上DME中に二酸化炭素が溶けにくくなるからである。なお、DMEが窒素酸化物等の有害ガス成分を吸収しやすいことを確認すべく、有害ガス成分を含んだ模擬ガス(二酸化窒素:60ppm、二酸化硫黄:80ppm、アンモニア:10ppm)をDME中に流通させた。その結果、模擬ガスのDMEへの流通開始後、1時間ほどで模擬ガス中の有害ガス成分は全て1ppm以下となることが確認された。
- [0111] 次に本実施形態の排ガスの処理システムの具体的な仕組みについて詳述する。まず前プロセスにおいて、LNG焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスが熱交換器11に導入される。熱交換器11に

は、海水ポンプ12によって供給される海水(例えば25°C)及び冷凍機40から循環されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源10から導かれる排ガス(例えば55°C)は、熱交換器11を通過することにより、これら海水や冷媒によって室温程度に冷却される。

- [0112] 熱交換器11において、室温程度に冷却された排ガスは、次に凝縮器(コンデンサ)13に導かれる。凝縮器13に導かれた排ガスは、当該凝縮器13に収容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガスに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分、有害ガス成分、煤塵等を含んだ液化水は、一旦、排水槽14に貯留された後、排水ポンプ15により排水処理装置50に導かれる。凝縮器13を通過した後の排ガスは、排ガスファン16によって次に脱水塔17に導かれる。なお、排ガスは凝縮器13において工業用水と熱交換されることにより室温程度まで冷却される(例えば5°C)。
- [0113] 脱水塔17では、排ガスについて更に脱水(除湿)及び有害ガス成分の除去が行われる。なお、排ガスに含まれる水分が脱水されることで、後に排ガスに含まれる二酸化炭素の回収を効率よく行うことができる。
- [0114] 脱水塔17において、排ガスは脱水塔17の下方側から導入される。脱水塔17に導入された排ガス(例えば5°C)は、脱水塔17内に排ガスを冷却するための冷却媒体として満たされているDMEにバブリング方式により流通される。なお、脱水塔17に導入された排ガスは、DMEと熱交換することにより冷却される。このときの冷却温度は、排ガス中の水分や窒素酸化物等の有害ガス成分については液化もしくは固化させるが、二酸化炭素については固化させない温度である。このような温度に排ガスを冷却することで、有害ガス成分については液化または固化されて排ガスから分離されるが、二酸化炭素については気体のまま排ガス中に残留することになる。
- [0115] 脱水塔17における、有害ガス成分の排ガスからの除去機能を確認すべく、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、一酸化窒素(NO)についての冷却媒体への溶解量を測定した。図4Bにこの測定に用いた装置の構成を示している。同図に示すように、この装置210は、模擬排ガスを生成する混合器211、脱水塔17に見立てた模擬排ガスを冷却するための冷却容器212(例えば、試験管やビーカ)、模擬排ガスを冷却容器212に導入

するガス導入管213、冷却容器212の上方に溜まったガスを冷却容器212の外に排出するためのガス排出管214を、同図に示すが如く接続したものである。

- [0116] 冷却容器212には、冷却媒体として、トルエン(0~5°C、液量100cc)が入っている。ガス導入管の開口部は、トルエンの液面よりも下に位置するようにセットされている。また、模擬排ガスとしては、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、一酸化窒素(NO)、窒素(N<sub>2</sub>)を混合器によって混合したものを用いた。図4Cに模擬排ガスの組成を示す。測定は、模擬排ガスを一定速度(11/h)で冷却媒体に流通させることにより行った。
- [0117] 図4Dに測定結果を示す。同図では測定結果を冷却媒体(トルエン)の温度と、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、一酸化窒素(NO)の溶解量(ppm)との関係をグラフで示している。グラフに記載されている2つの曲線は、夫々、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)の溶解量(ppm)、及び、一酸化窒素(NO)の溶解量(ppm)を、SRK(Soave-Redlich-Kwong)法による計算により求めた理論値である。また、同グラフに「○」印でプロットした部分は上記測定により取得された実測値であり、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)についての溶解量の実測値は48(ppm)、一酸化窒素(NO)についての溶解量の実測値は0.1(ppm)である。ここでこれらプロット部分の温度に対応する二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)の溶解量の理論値は36(ppm)、一酸化窒素(NO)の溶解量の実測値は0.07(ppm)であり、いずれの実測値についても理論値とほぼ一致していることがわかる。
- [0118] 以上の測定によって、冷却媒体の温度に応じた二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)及び一酸化窒素(NO)の溶解量を理論的に求めることができることが確認できた。また脱水塔17において、排ガスから有害ガス成分を効率よく分離できることを検証することができた。
- [0119] 脱水塔17内のDMEは、DME冷却塔18から循環的に供給されている。DMEはDME冷却塔18で冷却される。DME冷却塔18には、冷凍/熱交換器44において冷却された冷媒(液体窒素)が、循環ポンプ19により循環されており、DMEは、前記冷媒との間の熱交換により冷却される。
- [0120] 脱水塔17において排ガスを流通させたことにより、液化または固化した水分及び有害ガス成分を含むこととなったDMEは、次に固液分離装置28へと導かれる。なお、この状態でDMEと、水分及び有害ガス成分の固化物は、シャーベット状態(スラリー

)になっている。固液分離装置28では、DMEと、当該DMEに含まれる固化物とが分離される。固液分離装置28により分離された後のDMEは、当該DMEを再利用するために、次にDME分離塔20へと導かれる。なお、DME分離塔20へと導かれるDME中には、水分及び有害ガス成分が幾分残留している。

- [0121] 脱水塔17からDME分離塔20に導かれたDMEは、海水と間接的に熱交換されて昇温される(例えば5°C)。この温度において、水分及び有害ガス成分については液体または固体であるがDMEは気体である。このため、DMEは気体となってDME分離塔20の上方に浮上し、これによりDMEは他の成分と分離される。DME分離塔20の上方に浮上してくるDMEは、DME分離塔20の上方から回収されてDME冷却塔18へと導かれ、再び脱水塔17へと循環的に導かれる。このようにしてDMEは循環的に再利用されることとなる。また冷却媒体としてのDMEが循環的に再利用されることで、本実施形態の排ガス処理システムは、系全体として冷却媒体が効率よく利用されて運用されることになる。一方、DME分離塔20内に残留した、液体または固体の水分及び有害ガス成分は、排水処理装置50へと導かれる。
- [0122] 脱水塔17の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガスは、リバーシブル熱交換器23へと導かれる。リバーシブル熱交換器23に導かれた排ガスは、リバーシブル熱交換器23において、後述するサイクロン25から導かれる排ガスとの熱交換により冷却された後、ドライアイスサブリメータ24に導かれる。ドライアイスサブリメータ24に導かれた排ガスは、ドライアイスサブリメータ24内に冷凍／熱交換器40を通じて循環されている冷媒(液体窒素)と間接的に熱交換されて冷却される。
- [0123] ここでドライアイスサブリメータ24における二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の回収率を確認すべく、模擬ガスの温度に対する二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の回収率を測定した。この測定において用いたドライアイスサブリメータ440の構成を図4E及び図4Fに示している。なお、図4Eはドライアイスサブリメータ440の側面図であり、一方、図4Fは、図4Eにおける矢印Aで示す方向から見たドライアイスサブリメータ440の側面図である。これらの図に示すように、ドライアイスサブリメータ440は、鉛直に配置される2つの第1の円筒管441(材質は、例えばSUS304)と、これら第1の円筒管441の下方に水平に(すなわち、第1の円筒管441に対して垂直に)配置され、第1の円筒管441の夫々の内

部と連通する、第2の円筒管442とを含んで構成されている。第1の円筒管441の内部には、その内部に冷媒(例えば液体窒素)が流通される冷媒流通管444(材質:銅、長さ900mm、20本、外側面の表面積7.1m<sup>2</sup>)が挿入されている。冷媒流通管444の外側面には、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)との接触面積を稼ぐべく、図示しないスクリュ状のフインが形成されている。第1の円筒管441及び第2の円筒管442の端部は、いずれも封止栓446によって封止されている。

- [0124] 模擬ガスとしては、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)15%、窒素(N<sub>2</sub>)85%からなるものを用いた。測定は、模擬ガスを一方の第1の円筒管241の所定位置に設けられた導入口448から670(1/分)の流通速度で導入し、他の第1の円筒管441の所定位置に設けられた排出口449から排出することにより流通させて行った。ドライアイスサプリメータ440の内部空間447に導入された模擬ガスは、冷媒流通管444の外側面に接触することにより、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は固化するが、窒素(N<sub>2</sub>)は固化しない温度まで冷却される。これにより模擬ガス中の二酸化炭素はドライアイスとなって第2の円筒管442の内部等に堆積する。また模擬ガス中の窒素成分は排出口449から排出される。
- [0125] 図4Gに測定結果を示す。同図では、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度が15%の模擬ガスを用いた場合における排出口449から排出される模擬ガスの温度と、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の回収率との関係をグラフで示している。この測定結果に示すように、ドライアイスサプリメータ24によって二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を効率よく回収できることが確認できた。
- [0126] ドライアイスサプリメータ24において生成されたドライアイスは、次に、サイクロン25へと導かれる。サイクロン25では、ドライアイスと排ガスとが分離される。ここで分離された排ガスは、上述したようにリバーシブル熱交換器23に導かれて冷媒として機能する。このようにドライアイスサプリメータ24で冷却された排ガスをリバーシブル熱交換器23において冷媒として機能させることで、本実施形態の排ガス処理システムでは、冷却のために必要となる系全体としてのエネルギー消費量が抑えられ、効率的な処理が実現されることとなる。なお、リバーシブル熱交換器23において冷媒として利用された排ガスは、熱交換器11へと導かれる。そして、排ガスは、熱交換器11において再び冷媒として利用された後、煙突51から系外へと排出される。なお、排ガスの大気への放出については、系内での排ガスの蓄積を緩和するために一部を系外

に逃がすものである。従つて、大気放出される排ガス中の二酸化炭素の濃度は非常に低いものとなる。

- [0127] サイクロン25にて分離されたドライアイスは、次にドライアイス溶融機26へと導かれる。ドライアイス溶融機26では、ドライアイスは加圧により液化される。このようにドライアイスを液化するのは、二酸化炭素の貯留性や運搬性を良くし、かつ、取り扱いやすくするためである。なお、大量に生成されるドライアイスを効率よく液化するために、ドライアイス溶融機26としては、例えば、特開2000-317302号公報等に開示されるスクリュー型押出機構によるもの等が用いられる。液化された二酸化炭素は、液化炭酸貯槽27に貯留されて液化炭酸として多目的に利用される。
- [0128] なお、図3に示したドライアイスサプリメータ24、及びサイクロン25からなる構成については、図4Eに示した構成からなるドライアイスサプリメータ440の構成を採用することもできる。またこの場合において、第1の円筒管441は必ずしも2つに限られず、3つ以上とすることができる。
- [0129] ところで、上述した冷凍／熱交換器44では、LNG60の気化熱を利用して、熱交換器11に循環されるエチレングリコールや、DME冷却塔18、ドライアイスサプリメータ24などに循環される液体窒素等の冷媒を冷却する。例えば、LNGをガス燃料として用いている発電所において、LNGは液体の状態(例えば-150°C～-165°C)で輸送されてLNGタンク等に貯留される。ここでLNGをガス燃料として使用する際には、大気や海水から気化熱を得て昇温させて気化するが、冷凍／熱交換器44は、この際の気化熱を利用してエチレングリコールや液体窒素等の冷媒を冷却している。つまり、排ガスもしくは冷却媒体は、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱を利用して冷却されている。なお、LNGの気化熱を利用して排ガスに含まれる二酸化炭素を固化・分離する技術については、例えば、特開平8-12314号公報等に記載されている。
- [0130] 以上に説明したように、本実施形態の排ガス処理システムにあっては、LNG焚きボイラ等から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また、このように水分や有害ガス成分を効率よく除去しつつ、排ガスに含まれる二酸化炭素を

効率よく回収することができる。

[0131] なお、以上の説明において、排ガスからの除去対象となる有害ガスとしては、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化硫黄等の他の硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )、フッ化水素などのハロゲン化合物等があり、二酸化炭素の固化温度及び有害ガス成分の液化又は固化温度を適切に設定し、上記の冷却媒体として適切なものを選択することにより、これらの有害ガス成分を効率よく除去することができる。すなわち、これら以外の種類の有害ガスを含む排ガスを冷却媒体に流通させて第1の温度に冷却することにより排ガスに含まれる有害ガス成分を液化または固化させて排ガスから分離し、排ガスを前記第1の温度よりも低い第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離するという、排ガスの処理システムを実現することができる。

[0132] =第3実施形態=

図5に本発明の第3実施形態として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示している。この排ガス処理システムによれば、発電所や化学プラント等における、石炭焚きボイラ・重油焚きボイラ、製鉄所における高炉、コークス炉、転炉等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく確実に除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を効率よく確実に回収することができる。

[0133] 本実施形態の排ガス処理システムは、まず前プロセスとして、排ガス発生源10から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器11及び凝縮器(コンデンサ)13に収容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する。次に第1のプロセスとして室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を液化または固化させて、これらを排ガスから分離する。さらに第2のプロセスとして、水分、窒素酸化物、及び硫黄酸化物を分離した前記排ガスを二酸化炭素分離装置30に導入し、ここで排ガス中に含まれている二酸化炭素を冷却固化させて分離するとともに、分離した二酸化炭素を液化して排出する。

- [0134] 上記第1のプロセスにおいて分離される有害ガス成分には、上記冷却媒体が混在しているが、本システムでは、冷却媒体及び有害ガス成分の気化温度差を利用する蒸発法により有害ガス成分から冷却媒体を分離して回収し、回収した冷却媒体を再び冷却媒体として循環させて用いることで冷却媒体の有効利用を図っている。なお、蒸発法では加熱エネルギーが必要であるが、冷却媒体として沸点の低いものを採用することによって加熱エネルギーを削減することができる。
- [0135] 上記第2のプロセスにおいて排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収するためには、水分や有害ガス成分を液化もしくは固化させる際に、二酸化炭素が液化又は固化してしまわないようにする必要である。ここで火力発電所排ガス中の二酸化炭素は、所定の温度以下でドライアイスとなる。そこで、二酸化炭素を固化させてしまわないようにするために、脱水塔17出口のガス温度は上記所定温度よりも高温とする。
- [0136] 上記第1のプロセスにおいて、液化又は固化した有害ガス成分から冷却媒体を分離するためには、上記冷却媒体は有害ガス成分を液化又は固化させる温度においても固化しない性質であることが必要である。また有害ガス成分を効率よく液化または固化させるべく、上記冷却媒体は有害ガス成分を吸収しやすい性質を有している必要がある。さらに、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく上記第2のプロセスで回収すべく、上記冷却媒体には二酸化炭素が溶けにくい性質である必要がある。
- [0137] これらの要求を満たす物質としては、例えばジメチルエーテル(以下、DMEと称する)、無機塩類(塩化ナトリウム、塩化カリウム等)、臭素化合物(臭化リチウム、臭化ブロム等)、エーテル類(ジメチルエーテル、メチルエーテル等)、アルコール類(メタノール、エタノール等)、シリコンオイル類、パラフィン系炭化水素(プロパン、正ブタン等)、オレフィン系炭化水素、トルエン、エチルベンゼン、等がある。なお、冷却媒体から液化もしくは固化した有害ガス成分を分離するためには、冷却媒体と有害ガス成分との沸点差が大きい方が有利である。このような観点から、上記冷媒としてはエーテル類、アルコール類が好適である。
- [0138] 図6は二酸化炭素濃度が10%の模擬ガスをDMEに流通させた場合における、模擬ガス中の二酸化炭素の濃度変化を示している。模擬ガス中の二酸化炭素の濃度

は、模擬ガスのDMEへの流通開始時は模擬ガスがDMEに溶け込むために一時的に低下するが、その後は時間とともに次第にDMEに流通させる前の濃度(10%)に近づく。これはDME中の二酸化炭素が飽和状態になるとそれ以上DME中に二酸化炭素が溶けにくくなるからである。なお、DMEが窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を吸収しやすいことを確認すべく、本発明者らは有害ガス成分を含んだ模擬ガス(二酸化窒素:60ppm、二酸化硫黄:80ppm、アンモニア:10ppm)をDME中に流通させる試験を行った。その結果、流通開始後、1時間ほどで模擬ガス中の有害ガス成分が全て1ppm以下になることが確認できた。

[0139] 次にこの排ガスの処理システムの具体的な処理プロセスについて順に説明する。まず前プロセスにおいて、石炭焚きボイラや重油焚きボイラ、製鉄所における高炉、コークス炉、転炉等の排ガス発生源10から排出される、窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含む排ガスが、熱交換器11に導入される。熱交換器11には海水ポンプ12によって供給される海水(例えば25°C)、及び、冷凍器40から循環供給されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源10から導かれる排ガス(例えば55°C)は、熱交換器11を通過することにより上記海水及び冷媒によって室温程度に冷却される。

[0140] 冷却された排ガスは、次に凝縮器(コンデンサ)13に導かれる。凝縮器13において、排ガスは当該凝縮器13に収容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガスに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分、有害ガス成分、煤塵等を含んだ液化水は、排水槽14に貯留された後、排水ポンプ15により排水処理装置50に導かれる。そして凝縮器13を通過した排ガスは、排ガスファン16によって脱水塔17へと導かれる。なお、凝縮器13における工業用水との熱交換により排ガスは室温程度から例えば5°Cにまで冷却される。

[0141] 脱水塔17では、排ガスについて脱水(除湿)及び有害ガス成分の除去が行われる。なお、排ガス中の水分を脱水することで、後に行われる排ガス中の二酸化炭素の回収プロセスにおいて、二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0142] 脱水塔17において、排ガスは脱水塔17の下方側から導入される。脱水塔17に導入された排ガス(例えば5°C)は、脱水塔17内に満たされているDMEにバーリング方

式により流通される。そしてDMEと熱交換することにより排ガスは冷却される。このときの冷却温度は、排ガス中の水分や窒素酸化物、硫黄酸化物等の有害ガス成分については液化もしくは固化させるが、二酸化炭素については固化させない温度である。このような温度に排ガスを冷却することで、有害ガス成分については液化または固化されて排ガスから分離されるが、二酸化炭素については気体のまま排ガス中に残留することになる。

- [0143] 脱水塔17内のDMEは、DME冷却塔18から循環的に供給される。DME冷却塔18には、冷凍機40で冷却された冷媒(液体窒素)が、循環ポンプ19により循環的に供給される。DME冷却塔18において、DMEは前記冷媒と熱交換することにより冷却される。
- [0144] 脱水塔17において排ガスが流通されたDMEは、DME分離塔20へと導かれる。このDMEは液化または固化した水分及び有害ガス成分を含んでいる。DME分離塔20に導かれたDMEはここで海水と間接的に熱交換されて昇温される(例えば-20°C)。この温度において、水分及び有害ガス成分は液体または固体であり、DMEは気体となる。このため、DMEはDME分離塔20の上方に浮上して他成分と分離される。浮上したDMEは、DME分離塔20の上方から回収され、DME冷却塔18に導かれた後、さらに脱水塔17に導かれる。DMEはこのようにして循環させて再利用され、これにより系全体として冷却媒体が効率よく利用されることになる。
- [0145] 次にDME分離塔20内に残留した水分(液体または固体)及び有害ガス成分は、輸送ポンプ21により成分分離塔22に導かれる。ここで水分及び有害ガス成分は、海水と間接的に熱交換されて昇温される(例えば5°C)。この温度において、水分及び二酸化窒素は液体であり、二酸化硫黄は気体となる。昇温されて気体となった二酸化硫黄は成分分離塔22の上方から排出された後、熱交換器11へと導かれ、排ガス発生源10から導かれる排ガス(例えば55°C)を冷却するための冷媒として利用される。このように二酸化硫黄が冷媒として利用されることで、系全体としてのエネルギー消費量が抑えられることになる。
- [0146] 冷媒として利用された後の排ガスは、熱交換器11で熱交換されて例えば45°Cに昇温され、その後は煙突51に導かれて系外に排出される。また成分分離塔22内に残

留する二酸化硫黄以外の液化水や二酸化窒素等の有害ガス成分は、排水処理装置50へと導かれる。

- [0147] 脱水塔17の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガスは、リバーシブル熱交換器23へと導かれる。脱水塔17からリバーシブル熱交換器23に導かれた排ガスは、ここで冷却された後、二酸化炭素分離装置30に導かれる。二酸化炭素分離装置30は、排ガス中に含まれている二酸化炭素を分離するとともに分離した二酸化炭素を液化して排出する。二酸化炭素分離装置30の詳細な構成及び機能については後述する。
- [0148] 液化されて排出された二酸化炭素は液化炭酸貯槽27に送られて貯留される。一方、二酸化炭素分離装置30において二酸化炭素が分離された後の排ガスは、リバーシブル熱交換器23に導入されて冷媒として用いられた後、熱交換器11に導かれる。排ガスは熱交換器11において再び冷媒として利用された後、煙突51から系外に大気放出される。ここでこの大気放出は、系内での排ガスの蓄積を緩和するためにその一部を系外に逃がすものである。従って放出される排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は非常に低い。
- [0149] ところで、上述した冷凍機40は、冷媒としての窒素ガスを冷却する。冷凍機40は、例えば電気エネルギー等のエネルギーによって繰り返し圧縮・膨張させることにより窒素ガスを冷却する。冷却により製造された液体窒素は、熱交換器11に循環されるエチレングリコールの冷却や、DME冷却塔18、ドライアイスサブリメータ24などに循環される当該液体窒素とは別系統で流通される液体窒素等の冷媒の冷却に用いられる。冷凍機40は、タービン式の圧縮機41(窒素昇圧機)、循環窒素圧縮機42、冷媒を膨張させて低温を得る冷凍装置43、冷媒である液体窒素とエチレングリコールや別系統で流通される液体窒素とを熱交換させる熱交換器44、等を備える。
- [0150] 以上に説明したように、本実施形態の排ガス処理システムにあっては、石炭焚きボイラ、重油焚きボイラ、製鉄所における高炉、コークス炉、転炉等から排出される窒素酸化物や硫黄酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また、このように水分や有害ガス成分を効率よく除去しつつ、排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収

することができる。

[0151] なお、以上の説明において、排ガスからの除去対象となる有害ガスとしては、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化硫黄等の他の硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )、フッ化水素などのハロゲン化合物等があり、二酸化炭素の固化温度及び有害ガス成分の液化又は固化温度を適切に設定し、上記の冷却媒体として適切なものを選択することにより、これらの有害ガス成分を効率よく除去することができる。

[0152] <二酸化炭素分離装置30>

二酸化炭素分離装置30の構成及び機能について詳述する。図7は本発明の一実施形態として説明する二酸化炭素分離装置30の概略的な構成である。本図において、耐圧容器310は縦・横・高さがそれぞれ数m程度の略直方体形状の金属製(例えばステンレス)の容器である。耐圧容器310の上面所定位置には、リバーシブル熱交換器23から導かれた排ガスを流入させるガス流入口321が設けられている。一方、耐圧容器310の下面所定位置には、排ガス中に含まれる二酸化炭素以外の成分を耐圧容器310の外部に排出するガス排出口322が設けられている。さらに耐圧容器310の下面所定位置には、上記ガス排出口322とは別に、耐圧容器310の底に溜まる液化した二酸化炭素を排出するための液体排出口323が設けられている。なお、ガス流入口321から流入した排ガスを耐圧容器310内に所定時間以上滞在させるべく、ガス排出口322はガス流入口321から所定距離だけ離間させた位置に設けられている。

[0153] ガス流入口321に連結する配管(ガス流入管331)には、排ガスの流入量を調節する制御バルブ341が設けられている。またガス排出口322に連結する配管(ガス排出管332)には、排ガスの流出量を調節する制御バルブ342が設けられている。また液体排出口323に連結する配管(液体排出管333)には、排出させる液体の二酸化炭素の量を調節する制御バルブ343が設けられている。これら制御バルブ341, 342, 343の全てを閉じることにより耐圧容器310内は完全に密閉された状態となる。

[0154] 耐圧容器310の内部には、冷媒である液体窒素( $\text{LN}_2$ )を流通させる金属製(例えば銅もしくはステンレス)の冷媒流通管(冷却器)312が配管されている。なお、上記

冷媒となる液体窒素は冷凍機40から供給される。冷媒流通管312の上流には、冷媒の流量を制御する制御バルブ344が設けられている。冷媒流通管312は、耐圧容器310の内部に流通させる排ガスとの間の接触面積を十分に確保すべく、耐圧容器310の内部において2本に分岐させている。冷媒流通管312は耐圧容器1の内部で蛇行させてあり、これによつてもガスとの間の接触面積が十分に確保されるようにしている。

- [0155] 耐圧容器310の壁面には伝熱管(伝熱器)313が埋設されている。伝熱管313の上流には伝熱管313に流通させる熱媒体の流量を制御する図示しない制御バルブが設けられている。上記熱媒体は例えれば乾き空気であり、熱媒体は熱源314から伝熱管313に輸送されてくる。なお、冷凍機40から循環されている冷媒を上記熱媒体として用いることで、系全体としてのエネルギーの有効利用が図られる。また伝熱管313は耐圧容器310の壁面に埋設するのではなく、耐圧容器310の内部に設けるようにしてもよい。また伝熱管313に代えて電熱式のヒータ(例えばシリコンゴムヒータ、フッ素樹脂ヒータ)を用いてもよい。
- [0156] 耐圧容器310には、耐圧容器310内のガスの温度を計測するセンサ、冷媒流通管312表面の温度を計測するセンサ等、各種のセンサが設けられている。各センサの出力値は、図示しない計測機器やコンピュータに入力され、オペレータによってモニタされている。また耐圧容器310の所定位置には図示しない小窓が設けられ、ここから耐圧容器310の内部の様子を目視できるようになっている。
- [0157] 次に図8に示すプロセスフローとともに、上記二酸化炭素分離装置30を用いて行われる、排ガス中に含まれる二酸化炭素を分離するプロセスについて説明する。なお、初期状態では、制御バルブ341, 342, 343は全て閉じられているものとする(S801)。
- [0158] まず制御バルブ344を開き、冷媒流通管312への冷媒(液体窒素)の流通を開始する(S802)。ここでは二酸化炭素は固化するが、窒素酸化物等の有害ガス成分については液化しない温度に冷媒流通管312の表面の温度を低下させる。図9は二酸化炭素(二酸化炭素)のT-P(温度-圧力)線図である。本図に示すように、二酸化炭素の昇華点は1atmで-78. 5°Cである。従つて1atmを前提とした場合、冷媒流通管

312の表面温度は少なくとも−78. 5°C以下とする。

- [0159] 冷媒流通管312の表面温度が上記温度に達すると、次に制御バルブ341及び制御バルブ342を開いて制御バルブ341から二酸化炭素を分離しようとするガスを流入し、耐圧容器310へのガスの流通を開始する(S803)。ここで耐圧容器310を流通するガスは冷媒流通管312によって冷却され、ガス中に含まれる二酸化炭素が冷媒流通管312の外面にドライアイス350として析出してくる(S804)。一方、耐圧容器310内に流入された排ガスは耐圧容器310内を移動して制御バルブ342から耐圧容器310の外に排出される(S805)。
- [0160] 冷媒流通管312の表面に析出したドライアイス350の量が所定量に達したところで(S806:YES)、制御バルブ341及び制御バルブ342を閉じて耐圧容器310を密閉する(S807)。また制御バルブ344を閉じて冷媒流通管312の冷媒(液体窒素)の流通を停止する(S808)。なお、ドライアイス350の析出量が所定量に達したかどうかの判断は、例えば小窓から耐圧容器310内を目視したり、所定時間が経過しりしたことを持って行う。
- [0161] 次に制御バルブ345を開いて伝熱管313に熱媒体を流通させ(S809)、耐圧容器310内の温度を上昇させる。耐圧容器310内の温度上昇に伴い、冷媒流通管312の表面に析出していたドライアイス350が気化(昇華)し始める(S810)。一方、ドライアイス350が気化することによって耐圧容器310内の圧力は上昇する。ここで図9に示すように、二酸化炭素の三重点は、5. 11atm/−56. 6°Cである。このため、ドライアイス350が気化して耐圧容器310内が三重点における温度及び圧力より高い温度及び圧力になると、耐圧容器310内の二酸化炭素の一部が液化し始め、液化により生じた液体の二酸化炭素が耐圧容器310の底に溜まり始める(S811)。
- [0162] 次に冷媒流通管312の表面に析出しているドライアイス350が完全に気化もしくは液化したところで(S811:YES)制御バルブ343を開放する。これにより耐圧容器の底に溜まった二酸化炭素(液体)が耐圧容器310内圧によって液体排出口323から耐圧容器310の外に排出される(S813)。なお、ドライアイス350が完全に気化もしくは液化したかどうかの判断は、例えば小窓からの耐圧容器310内の目視や所定時間が経過したことをもって行う。また液体排出口323に連結する液体排出管33内を二

酸化炭素が液体の状態のまま保たれる圧力及び温度としておくことで、二酸化炭素を液体の状態に保ったまま耐圧容器310の外に排出することができる。

- [0163] 以上に説明したように、本実施形態の二酸化炭素分離装置30によれば、ガス中に含まれる二酸化炭素を効率よく分離することができる。なお、制御バルブ344及び伝熱管313の制御バルブ345を閉じ、再びS801からのプロセスを繰り返すことにより、リバーシブル熱交換器23から次々に導かれてくる排ガスについて連続して二酸化炭素を分離することができる(S814: NO)。
- [0164] 上記二酸化炭素分離装置30によれば、二酸化炭素の固化及び液化を同じ耐圧容器310内で行うことができる。また二酸化炭素分離装置30は、以上に説明したように装置構成が単純であるので、低コストで実施することができる。また上記二酸化炭素分離装置30では、ドライアイス350を伝熱管(冷媒流通管312)の外面に析出させるようしているため、伝熱管313の管路が閉塞されることもなく、連続運転や自動運転を実施し易い。また特別な液化装置を用いることなく、運搬や貯留に便利な液体の状態で二酸化炭素を排出することができる。
- [0165] なお、例えば、制御バルブ341～345をそれぞれ電磁バルブとするとともに、各電磁バルブを制御するための制御ラインをコンピュータに接続し、コンピュータのハードウェアや当該ハードウェアで動作する制御ソフトウェアにより上記電磁バルブを遠隔制御するようにしてもよい。また、上記各種センサの出力値に基づいて、上述したプロセスの全部又は一部を自動実行させるようにしてもよい。
- [0166] =第4実施形態=

図10に本発明の第4実施形態として説明する排ガス処理システムの概略的な構成を示している。この排ガス処理システムによれば、発電所や化学プラント等における、LNG焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去するとともに、排ガスに含まれる二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を効率よく回収することができる。

- [0167] 排ガス処理システムは、前プロセスとして、排ガス発生源10から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスを、熱交換器11及び凝縮器(コンデンサ)13

に収容される工業用水に導入することにより室温程度に冷却する。次に第1のプロセスとして、室温程度に冷却された排ガスを、脱水塔17において二酸化炭素を固化させない第1の温度に冷却することにより、排ガスに含まれる水分、窒素酸化物を液化または固化させて、これらを排ガスから分離する。さらに第2のプロセスとして、水分及び窒素酸化物を分離した前記排ガスを、二酸化炭素分離装置30に導入し、ここで排ガス中に含まれている二酸化炭素を冷却固化させて分離するとともに、分離した二酸化炭素を液化して排出する。

[0168] 次にこの排ガスの処理システムの具体的な処理プロセスについて順に説明する。

まず前プロセスにおいて、LNG焚きボイラ等の排ガス発生源10から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスが、熱交換器11に導入される。熱交換器11には、海水ポンプ12によって供給される海水(例えば25°C)、及び、冷凍機40から循環されるエチレングリコール等の冷媒が導かれている。排ガス発生源10から導かれる排ガス(例えば55°C)は、熱交換器11を通過することにより上記海水や冷媒によって室温程度に冷却される。

[0169] 冷却された排ガスは、次に凝縮器(コンデンサ)13に導かれる。凝縮器13において、排ガスは当該凝縮器13に収容されている工業用水に導入される。これにより当該排ガスに含まれている水分、有害ガス成分、煤塵等が除去される。排ガスから除去された水分、有害ガス成分、煤塵等を含んだ液化水は、排水槽14に貯留された後、排水ポンプ15により排水処理装置50に導かれる。そして凝縮器13を通過した排ガスは、排ガスファン16によって脱水塔17へと導かれる。なお、凝縮器13における工業用水との熱交換により排ガスは室温程度から5°Cにまで冷却される。

[0170] 脱水塔17では、排ガスについて脱水(除湿)及び有害ガス成分の除去が行われる。なお、排ガス中の水分を脱水することで、後に行われる排ガス中の二酸化炭素の回収プロセスにおいて、二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0171] 脱水塔17において、排ガスは脱水塔17の下方側から導入される。脱水塔17に導入された排ガス(例えば5°C)は、脱水塔17内に満たされているDME(例えば、-90°C)に、バブルリング方式により流通される。そしてDMEと熱交換することにより排ガスは冷却される。ここでこの温度において、排ガス中の水分や有害ガス成分について

は液化もしくは固化するが、二酸化炭素は凝固しない。このため、水分、二酸化窒素は液化または固化して排ガスから分離されるが、二酸化炭素は気体のまま排ガス中に残留することになる。なお、脱水塔17の上方に浮上してくる二酸化炭素を含んだ排ガスは、リバーシブル熱交換器23に導かれる。

- [0172] 脱水塔17内のDMEは、DME冷却塔18から循環的に供給される。DMEはDME冷却塔18で冷却される。DME冷却塔18には、冷凍／熱交換器44において冷却された冷媒(液体窒素)が循環ポンプ19により循環されており、DMEは、前記冷媒との間の熱交換により冷却される。
- [0173] 脱水塔17において排ガスが流通されたDMEは、固液分離装置28へと導かれる。なお、この段階では、DME及び水分及び有害ガス成分の固化物は、シャーベット状態(スラリー)になっている。固液分離装置28では、DMEと上記固化物とが分離される。固液分離装置28により分離された後のDMEは、これを再利用するために、DME分離塔20に導かれる。なお、DME分離塔20へと導かれるDME中には、水分及び有害ガス成分が幾分残留している。
- [0174] 脱水塔17からDME分離塔20に導かれたDMEは、ここで海水と間接的に熱交換されて昇温される(例えば5°C)。ここでこの温度では、水分及び有害ガス成分については液体または固体であるが、DMEは気体である。このため、DMEは気体となってDME分離塔20の上方に浮上し、これによりDMEは他の成分と分離される。DME分離塔20の上方に浮上してくるDMEは、DME分離塔20の上方から回収されてDME冷却塔18へと導かれた後、再び脱水塔17へと循環的に導かれる。このようにしてDMEは循環的に再利用されることとなる。このように冷却媒体としてのDMEが循環的に再利用されることで、本実施形態の排ガス処理システムは、系全体として冷却媒体が効率よく利用されて運用されることになる。一方、DME分離塔20内に残留した、液体または固体の水分及び有害ガス成分については排水処理装置50に導かれる。
- [0175] 一方、脱水塔17からリバーシブル熱交換器23に導かれた排ガスは、ここで冷却された後、二酸化炭素分離装置30に導かれる。二酸化炭素分離装置30は、排ガス中に含まれている二酸化炭素を分離するとともに分離した二酸化炭素を液化して排出

する。二酸化炭素分離装置30の詳細な構成及び機能については上述したものと同様である。

[0176] 液化されて排出された二酸化炭素は、液化炭酸貯槽27に送られて貯留される。一方、二酸化炭素分離装置30において二酸化炭素が分離された後の排ガスは、リバーシブル熱交換器23に導入されて冷媒として用いられた後、熱交換器11に導かれる。排ガスは熱交換器11において再び冷媒として利用された後、煙突51から系外に大気放出される。ここでこの大気放出は、系内での排ガスの蓄積を緩和するためにその一部を系外に逃がすものである。従って放出される排ガス中に含まれる二酸化炭素の濃度は非常に低い。

[0177] ところで、上述した冷凍／熱交換器44では、LNGの気化熱を利用して、熱交換器11に循環されるエチレングリコールや、DME冷却塔18、ドライアイスサプリメータ24などに循環される液体窒素等の冷媒を冷却している。例えば、LNGをガス燃料として用いている発電所において、LNGは例えば−150°C～−165°Cの液体の状態で輸送されてLNGタンク60等に貯留される。ここでLNGをガス燃料として使用する際には、大気や海水から気化熱を得て昇温させて気化するが、冷凍／熱交換器44は、この際の気化熱を利用してエチレングリコールや液体窒素等の冷媒を冷却している。つまり排ガスもしくは冷却媒体は、LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱を利用して冷却されている。なお、LNGの気化熱を利用して排ガスに含まれる二酸化炭素を固化・分離する技術については、例えば、特開平8-12314号公報等に記載されている。

[0178] 以上に説明したように、本実施形態の排ガス処理システムにあっては、LNG焚きボイラ等から排出される、窒素酸化物等の有害ガス成分を含んだ排ガスについて、当該排ガスに含まれる水分や有害ガス成分を効率よく除去することができる。また排ガスに含まれる二酸化炭素を効率よく回収することができる。

[0179] なお、以上の説明では、排ガスからの除去対象となる有害ガス成分が、二酸化窒素である場合について説明したが、例えば、一酸化炭素、一酸化窒素等の他の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、フッ化水素などのハロゲン化合物等、他の有害ガス成分についても、上記の冷却媒体を適切に選択することによって、本実施例と同様の仕組みを適用す

ることができる。

- [0180] また例えば、制御バルブ341～344をそれぞれ電磁バルブとともに、各電磁バルブを制御するための制御ラインをコンピュータに接続し、コンピュータのハードウェアや当該ハードウェア上で動作する制御ソフトウェアにより上記電磁バルブを遠隔制御するようにしてもよい。また、上記各種センサの出力値に基づいて、上述したプロセスの全部又は一部を自動実行させるようにしてもよい。
- [0181] 以上本発明の実施形態について説明したが、これらの実施形態の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明はその趣旨を逸脱することなく、変更、改良され得ると共に本発明にはその等価物が含まれることは勿論である。

## 請求の範囲

- [1] 排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる前記窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離する第1のプロセスと、  
前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する第2のプロセスと、  
を含むこと  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [2] 請求項1に記載の排ガスの処理方法であって、  
排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離する第1のプロセスと、  
前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する第2のプロセスと、  
を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [3] 請求項2に記載の排ガスの処理方法において、  
前記第1のプロセスにより前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分と前記冷却媒体とを分離するプロセスを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [4] 請求項3に記載の排ガスの処理方法において、  
前記有害ガス成分から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させるプロセスを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [5] 請求項2～4のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、

前記第1のプロセスにより前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより、前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離するプロセスを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。

- [6] 請求項2～5のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [7] 請求項2～6のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記第1のプロセスは、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離するプロセスを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [8] 請求項2～7のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記第2のプロセスは、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させるプロセスを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [9] 請求項2～8のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記第1のプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した後に水と熱交換させることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分および煤塵を除去する前プロセスを行うこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [10] 排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、  
前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第2の装置と、

を含むことを特徴とする排ガスの処理システム。

[11] 請求項10に記載の排ガスの処理システムにおいて、

排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、

前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第2の装置と、

を含むことを特徴とする排ガスの処理システム。

[12] 請求項11に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガス成分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分については気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分と前記冷却媒体とを分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

[13] 請求項11に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記有害ガス成分から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させる装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

[14] 請求項11～13のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

[15] 請求項11～14のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこと、

- 特徴とする排ガスの処理システム。
- [16] 請求項11～15のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、  
前記第1の装置は、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離する装置を  
含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [17] 請求項11～16のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、  
前記第2の装置は、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させる装置  
を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [18] 請求項11～17のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、  
前記第1の装置により行われるプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した  
後に水と熱交換させることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分および煤  
塵を除去する前プロセスを行う装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [19] LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固  
化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前  
記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排  
ガスから分離する第1のプロセスと、  
前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガス  
に含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離する第2のプロセスと、  
を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [20] 請求項19に記載の排ガスの処理方法において、  
前記第1のプロセスにより固化された前記窒素酸化物を固液分離装置に導くことによ  
り、前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離するプロセスを含むこと、を特徴とする  
排ガスの処理方法。
- [21] 請求項20に記載の排ガスの処理方法において、  
前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有

害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離するプロセスを含むこと、

を特徴とする排ガスの処理方法。

- [22] 請求項21に記載の排ガスの処理方法において、  
前記液体から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させるプロセスを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [23] 請求項19～22のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [24] 請求項19～23のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記第1のプロセスは、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離するプロセスを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [25] 請求項19～24のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記第2のプロセスは、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させるプロセスを含むこと、を特徴とする排ガスの処理方法。
- [26] 請求項19～25のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
前記第1のプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した後に水と熱交換されることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分を除去する前プロセスを行うこと、  
を特徴とする排ガスの処理方法。
- [27] 請求項19～26のいずれかに記載の排ガスの処理方法において、  
LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により、前記第1または第2のプロセスのうちの少なくともいずれかのプロセスにおける前記排ガスもしくは前記冷却媒体の冷却を行うこと、を特徴とする排ガスの処理方法。
- [28] LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて二酸化炭素を固化

させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第1の装置と、

前記排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより前記排ガスに含まれる二酸化炭素を固化させて前記排ガスから分離するプロセスを行う第2の装置と、

を含むこと、

を特徴とする排ガスの処理システム。

[29] 請求項28に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記第1の装置により固化された前記窒素酸化物を固液分離装置に導くことにより、前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離する装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

[30] 請求項29に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

[31] 請求項30に記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記液体から分離される前記冷却媒体を、前記排ガスを流通させる前記冷却媒体として循環させる装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

[32] 請求項28～31のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベンゼンのいずれかを含むことを特徴とする排ガスの処理システム。

[33] 請求項28～32のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記第1の装置は、前記排ガスに含まれる水分を前記排ガスから分離する装置を含むこと、を特徴とする排ガスの処理システム。

[34] 請求項28～33のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、

前記第2の装置は、固化させた二酸化炭素(ドライアイス)をさらに液化させる装置を含むこと、を特徴とする排ガスの処理システム。

- [35] 請求項28～34のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、  
前記第1の装置により行われるプロセスの前に、前記排ガスを室温程度に冷却した  
後に水と熱交換されることにより前記排ガスに含まれる水分、有害ガス成分を除去す  
る前プロセスを行う装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [36] 請求項28～35のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、  
LNGをガス燃料として用いた場合に生じる気化熱により、前記第1または第2の裝  
置のうちの少なくともいずれかの装置における前記排ガスもしくは前記冷却媒体の冷  
却を行うこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [37] 排ガスを冷却媒体に流通させ、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物及び硫  
黄酸化物を液化または固化させる温度に冷却することにより前記排ガスに有害ガス  
成分として含まれる窒素酸化物及び硫黄酸化物を液化または固化させて前記排ガス  
から分離する第1の装置と、  
窒素酸化物及び硫黄酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて  
前記二酸化炭素を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素  
を昇温させて気化させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の  
圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容  
器の外に排出する第2の装置と、  
を備えることを特徴とする排ガスの処理システム。
- [38] 請求項37に記載の排ガスの処理システムであつて、  
前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、前記有害ガ  
ス成分に含まれる前記冷却媒体については気化させるが前記有害ガス成分につい  
ては気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス成分と前記冷却媒体とを  
分離する装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

- [39] 請求項37または38に記載の排ガスの処理システムであって、  
前記第1の装置により前記排ガスから分離される前記有害ガス成分を、硫黄酸化物  
は気化させるが窒素酸化物は気化させない温度に昇温することにより前記有害ガス  
成分に含まれる硫黄酸化物と窒素酸化物とを分離する装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [40] LNG焚きボイラから排出される排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固  
化させないが窒素酸化物を液化または固化させる温度に冷却することにより前記排  
ガスに有害ガス成分として含まれる窒素酸化物を液化または固化させて前記排ガス  
から分離するプロセスを行う第1の装置と、  
窒素酸化物を分離した後の前記排ガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素  
を冷却固化し、前記耐圧容器を密閉し、前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化  
させ、前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前  
記二酸化炭素を液化し、液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する  
第2の装置と、  
を備えることを特徴とする排ガスの処理システム。
- [41] 請求項40に記載の排ガスの処理システムにおいて、  
前記第1の装置により固化された前記窒素酸化物を固液分離装置に導くことにより  
、前記窒素酸化物と前記冷却媒体とを分離する装置を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [42] 請求項41に記載の排ガスの処理システムにおいて、  
前記固液分離装置により分離された液体を、前記冷却媒体は気化させるが前記有  
害ガス成分は気化させない温度に昇温することにより前記冷却媒体を分離する装置  
を含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [43] 請求項37～42のいずれかに記載の排ガスの処理システムにおいて、  
前記冷却媒体は、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、トルエン、エチルベ  
ンゼンのいずれかを含むこと、  
を特徴とする排ガスの処理システム。

- [44] 請求項37～43のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、  
前記第2の装置による前記二酸化炭素の前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含  
んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内部に冷媒が流通される冷媒流通管の外  
面に接触させることにより行われること、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [45] 請求項37～44のいずれかに記載の排ガスの処理システムであって、  
前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていること、  
を特徴とする排ガスの処理システム。
- [46] 二酸化炭素を含んだガスを耐圧容器に流通させて前記二酸化炭素を冷却固化し、  
前記耐圧容器を密閉し、  
前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、  
前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二  
酸化炭素を液化し、  
液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出すること、  
を特徴とする二酸化炭素の分離方法。
- [47] 請求項46に記載の二酸化炭素の分離方法であって、  
前記冷却固化は、前記二酸化炭素を含んだガスを、前記耐圧容器内に設けられ内  
部に冷媒が流通される冷媒流通管の外面に接触させることにより行われること、  
を特徴とする二酸化炭素の分離方法。
- [48] 請求項47に記載の二酸化炭素の分離方法であって、  
前記冷媒流通管は蛇行させて設けられていること、  
を特徴とする二酸化炭素の分離方法。
- [49] 請求項46に記載の二酸化炭素の分離方法であって、  
前記固化した二酸化炭素の前記昇温は前記耐圧容器に設けられた伝熱管もしくは  
電熱式のヒータにより行われること、  
を特徴とする二酸化炭素の分離方法。
- [50] 請求項46に記載の二酸化炭素の分離方法であって、  
前記耐圧容器は、前記二酸化炭素を含んだガスを前記耐圧容器に流入させるガス

流入口と、

前記耐圧容器内のガスを前記耐圧容器の外に排出するガス排出口と、

前記液化した二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出する液体排出口と、

を有すること、

を特徴とする二酸化炭素の分離方法。

[51] 請求項46または47に記載の二酸化炭素の分離方法であって、

前記ガスには窒素酸化物もしくは硫黄酸化物が含まれること、

を特徴とする二酸化炭素の分離方法。

[52] その内部にガスを流入させるガス流入口、その内部のガスを排出するガス排出口、及びその内部の液体を排出する液体排出口、を有する耐圧容器と、前記耐圧容器の内部に設けられる冷却器と、前記耐圧容器の内部を昇温させる伝熱器と、を用いて行う二酸化炭素の分離方法であって、

前記ガス流入口から二酸化炭素を含んだガスを前記耐圧容器に流入し、

前記ガスを前記冷却器に接触させることにより前記二酸化炭素を冷却固化し、

前記ガス流入出口を閉じるとともに前記耐圧容器を密閉し、

前記伝熱器により前記固化した二酸化炭素を昇温させて気化させ、

前記二酸化炭素が気化することによる前記耐圧容器内部の圧力上昇により前記二酸化炭素を液化し、

前記液体排出口から液化した前記二酸化炭素を前記耐圧容器の外に排出すること、

を特徴とする二酸化炭素の分離方法。

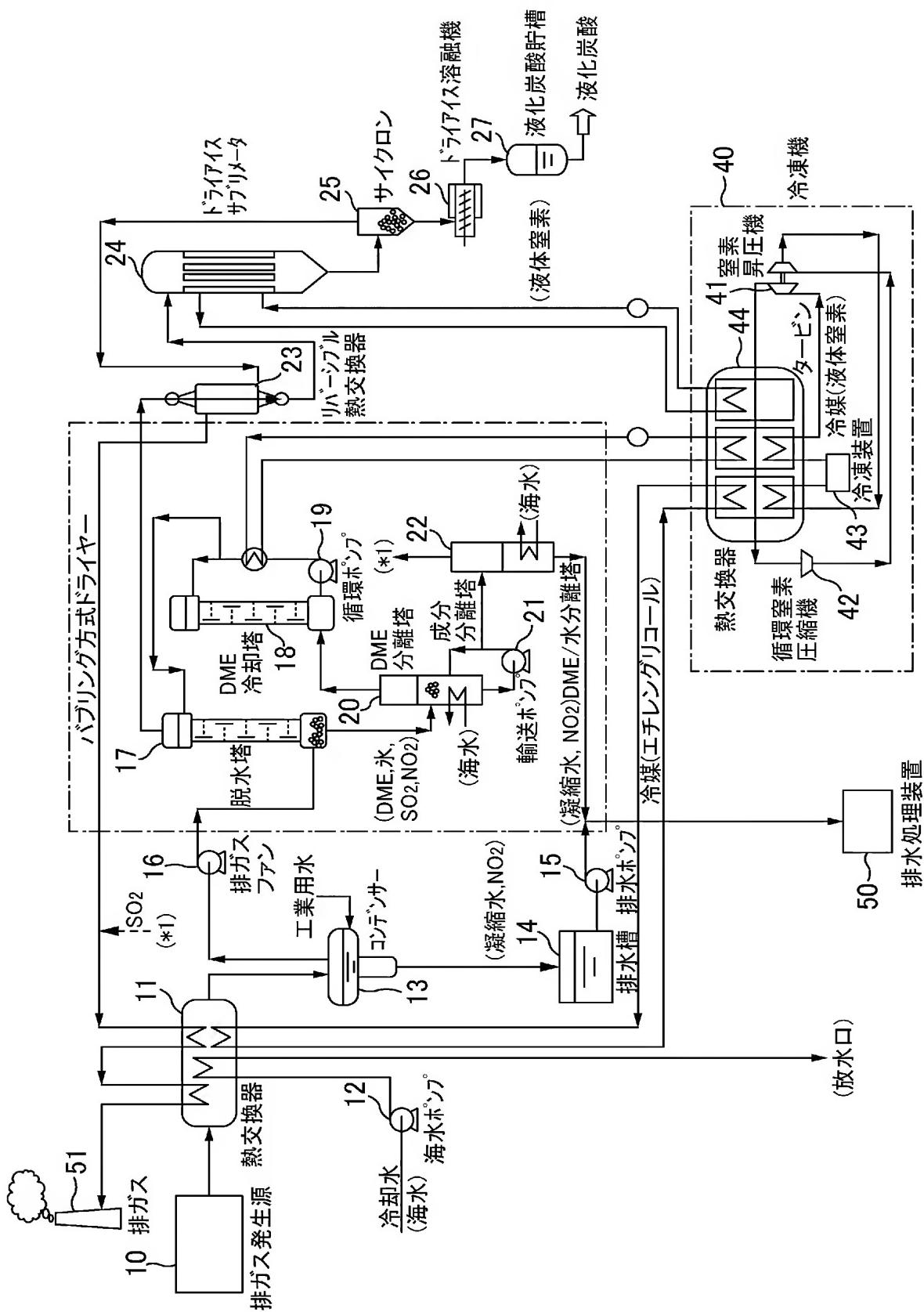
[53] その内部にガスを流入させるガス流入口、その内部のガスを排出するガス排出口、及びその内部の液体を排出する液体排出口、前記ガス流入口に流入する気体の量を制御する制御バルブ、前記ガス排出口から排出させる気体の量を制御する制御バルブ、及び前記液体排出口から排出する液体の量を制御する制御バルブ、を有する耐圧容器と、

前記耐圧容器の内部に設けられる冷却器と、

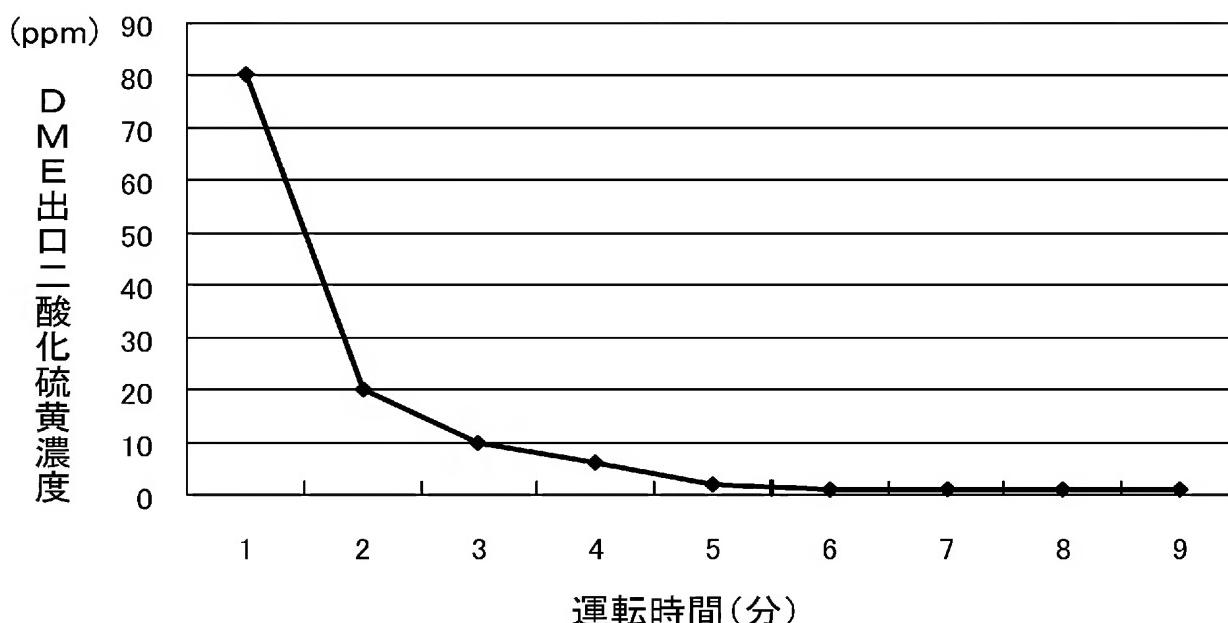
前記耐圧容器の内部を昇温させる伝熱器と、

を備えることを特徴とする二酸化炭素分離装置。

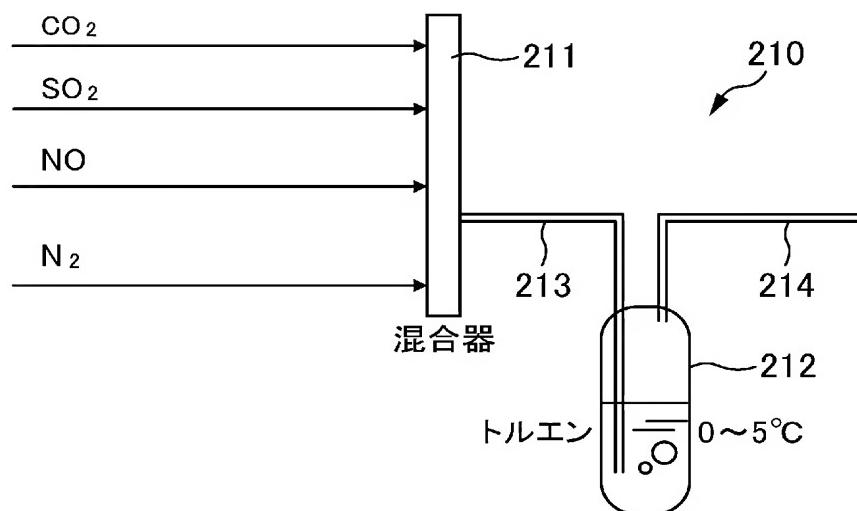
[圖 1]



[図2A]



[図2B]

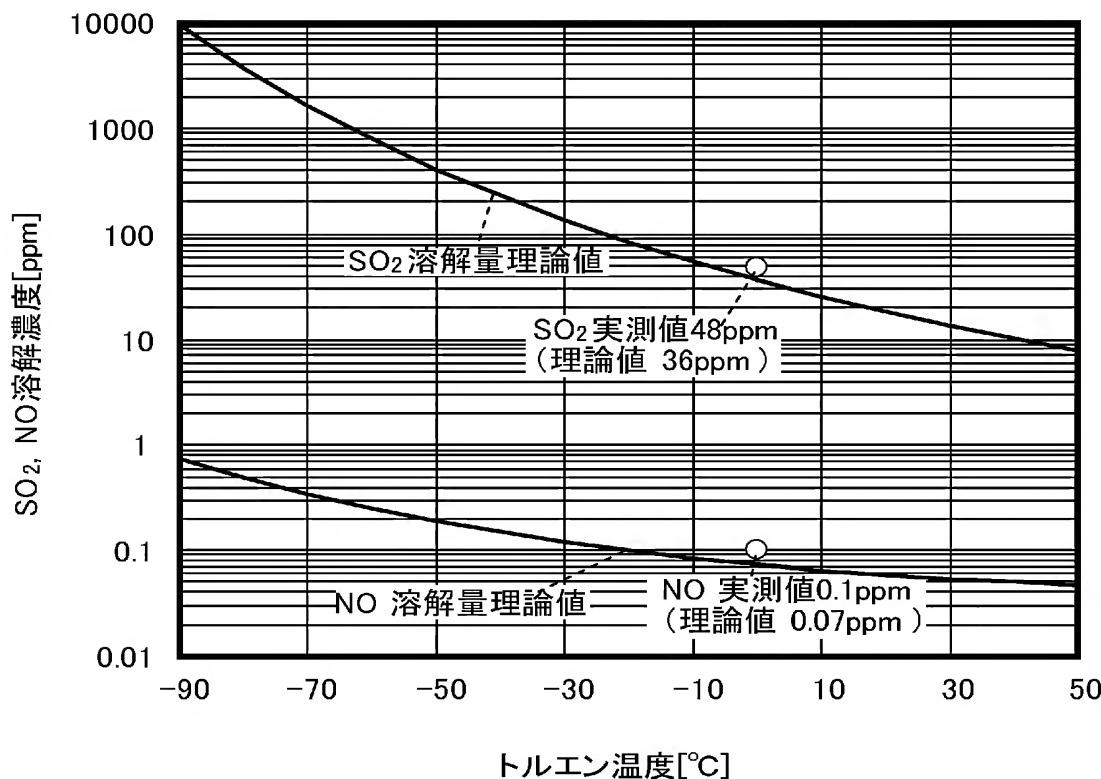


[図2C]

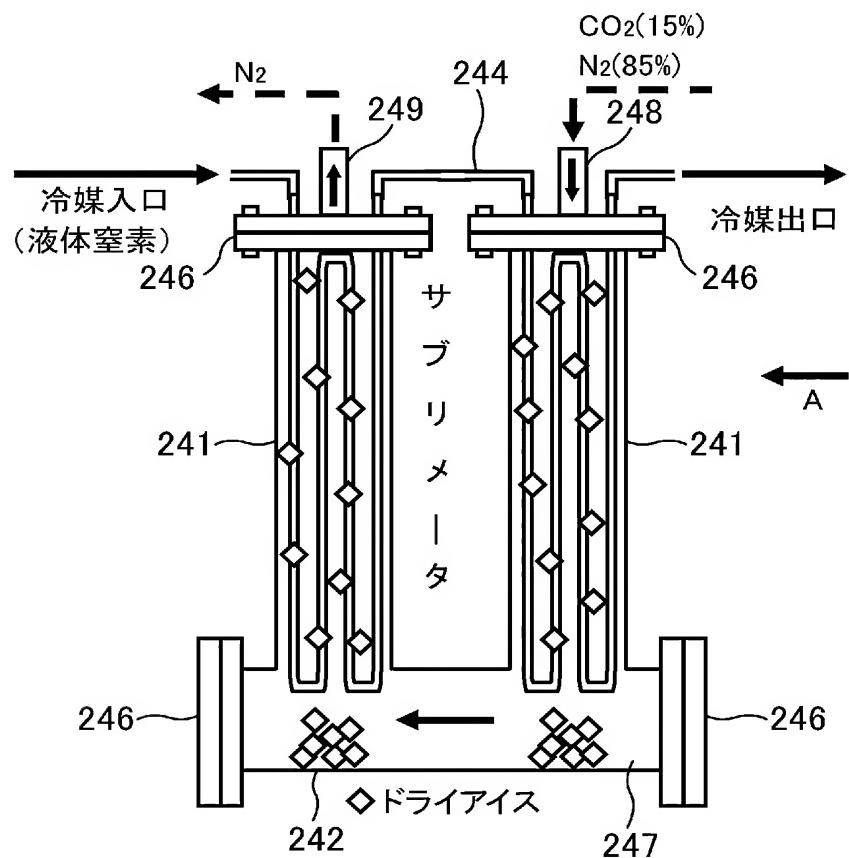
## ・模擬排ガスの組成

組成	濃度
$\text{N}_2$ vol %	98
$\text{CO}_2$ vol %	2
NO vol ppm	60
$\text{SO}_2$ vol ppm	60

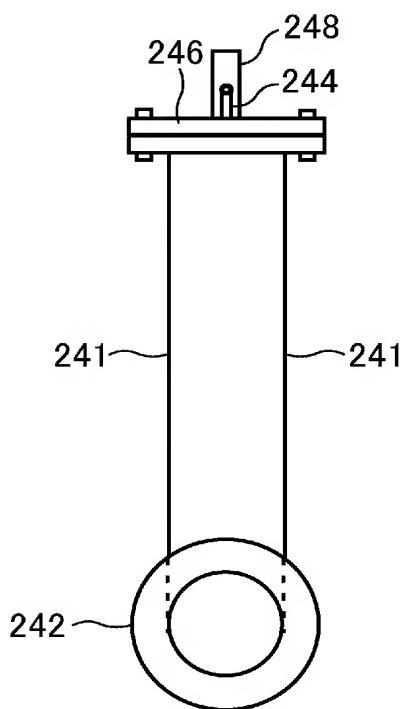
[図2D]



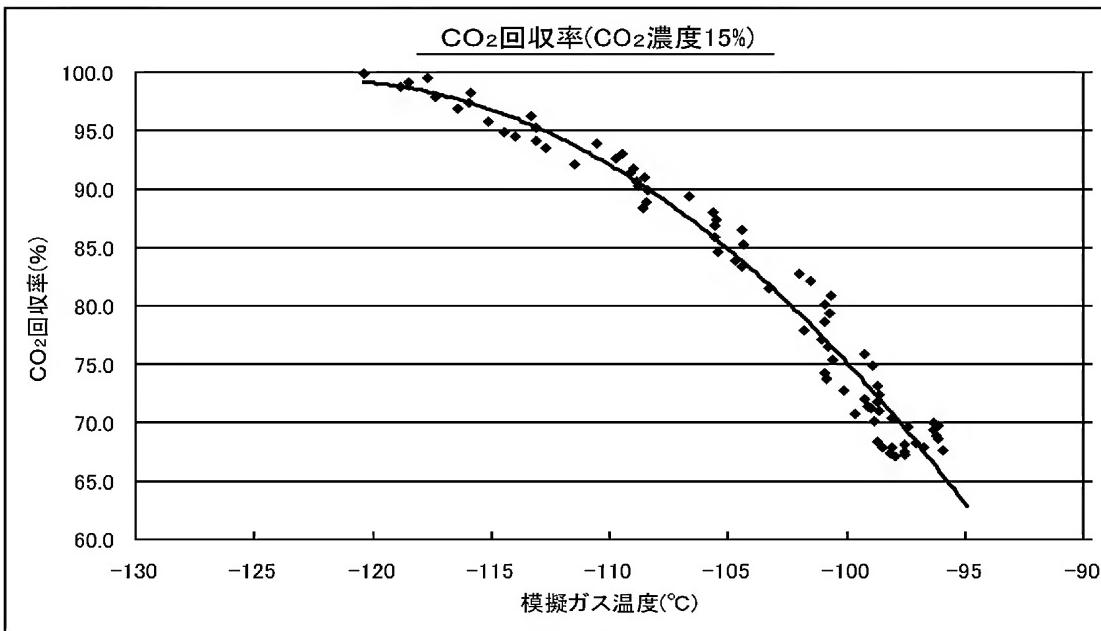
[図2E]



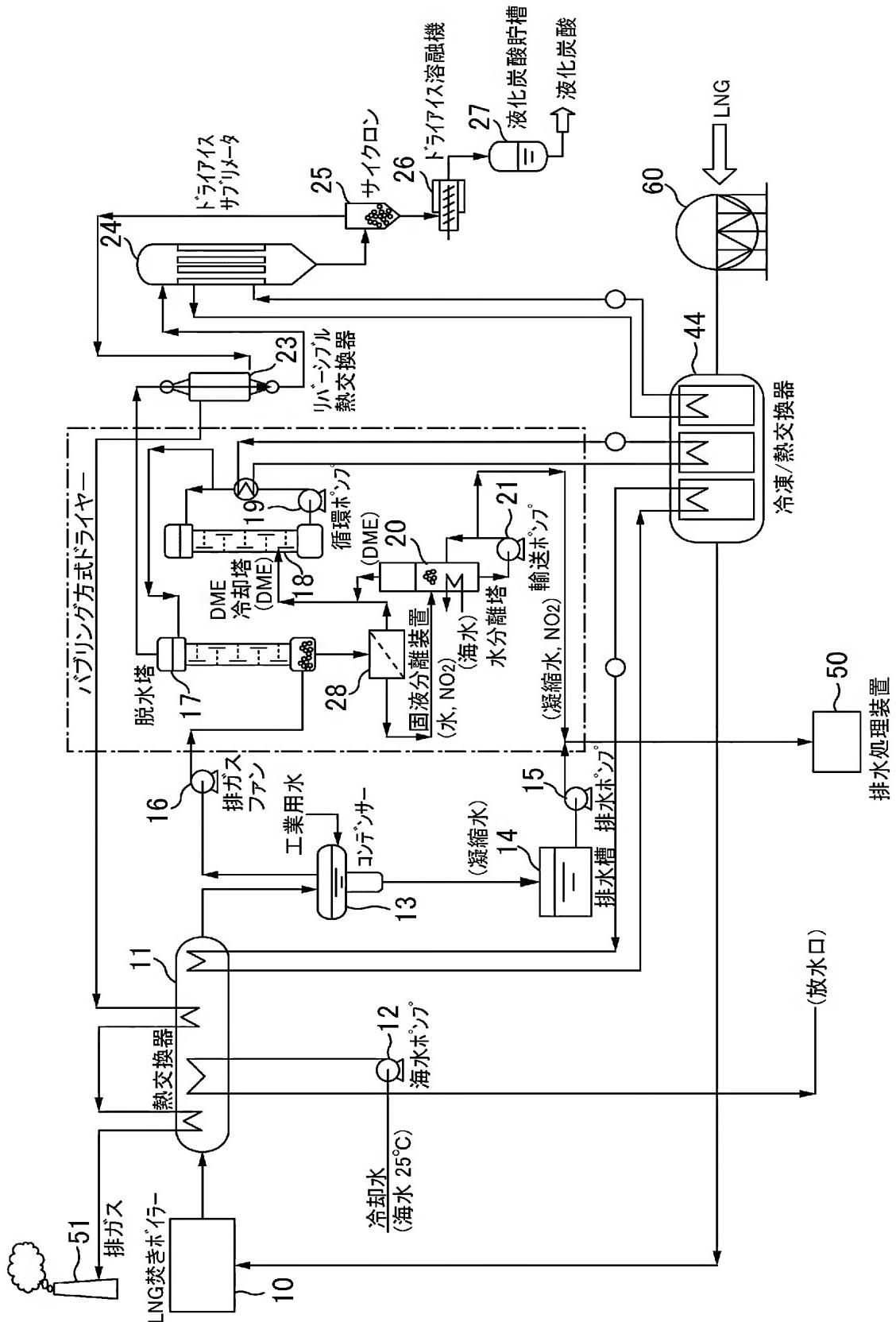
[図2F]



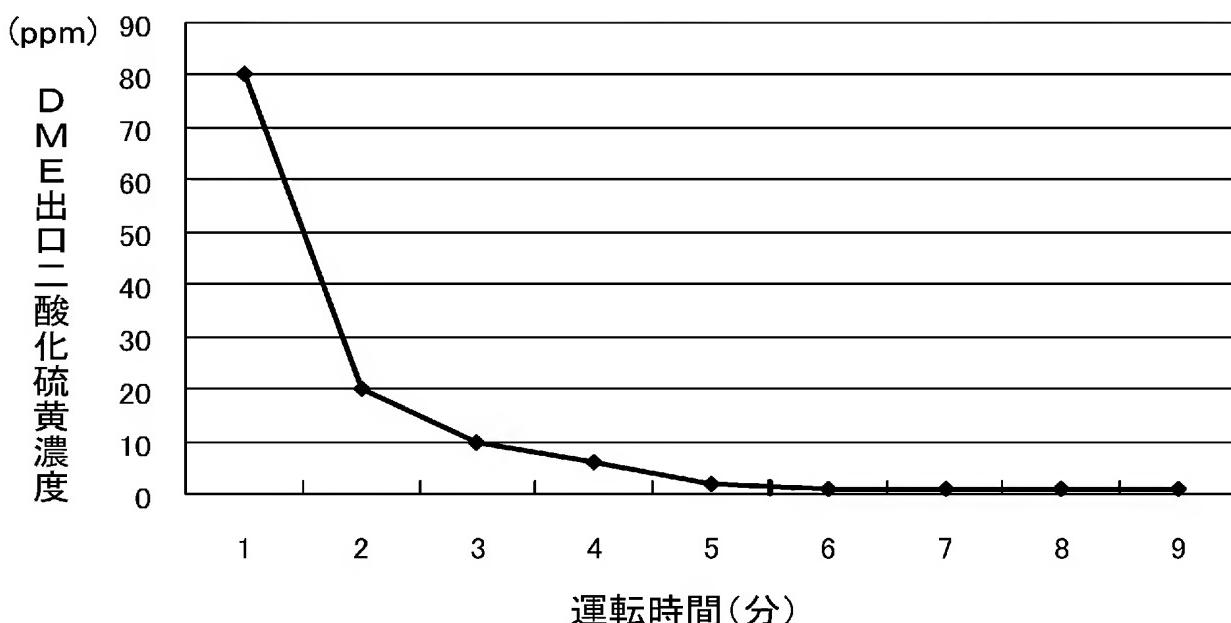
[図2G]



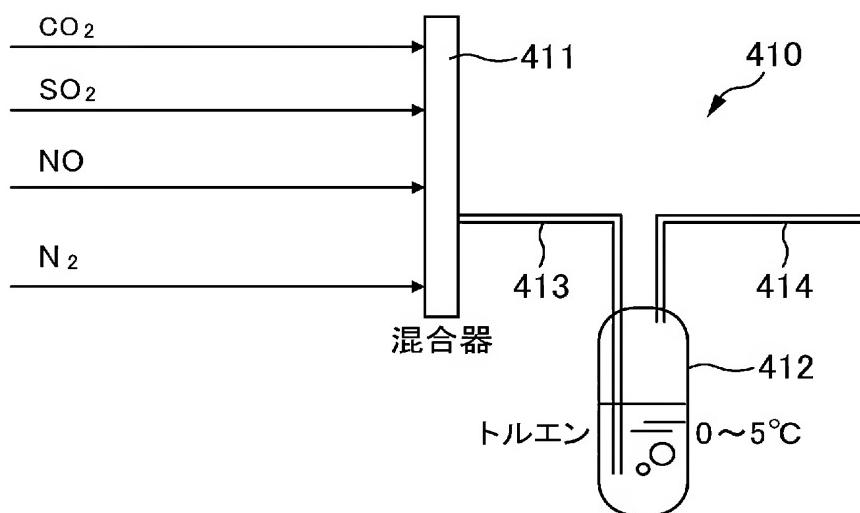
[図3]



[図4A]



[図4B]

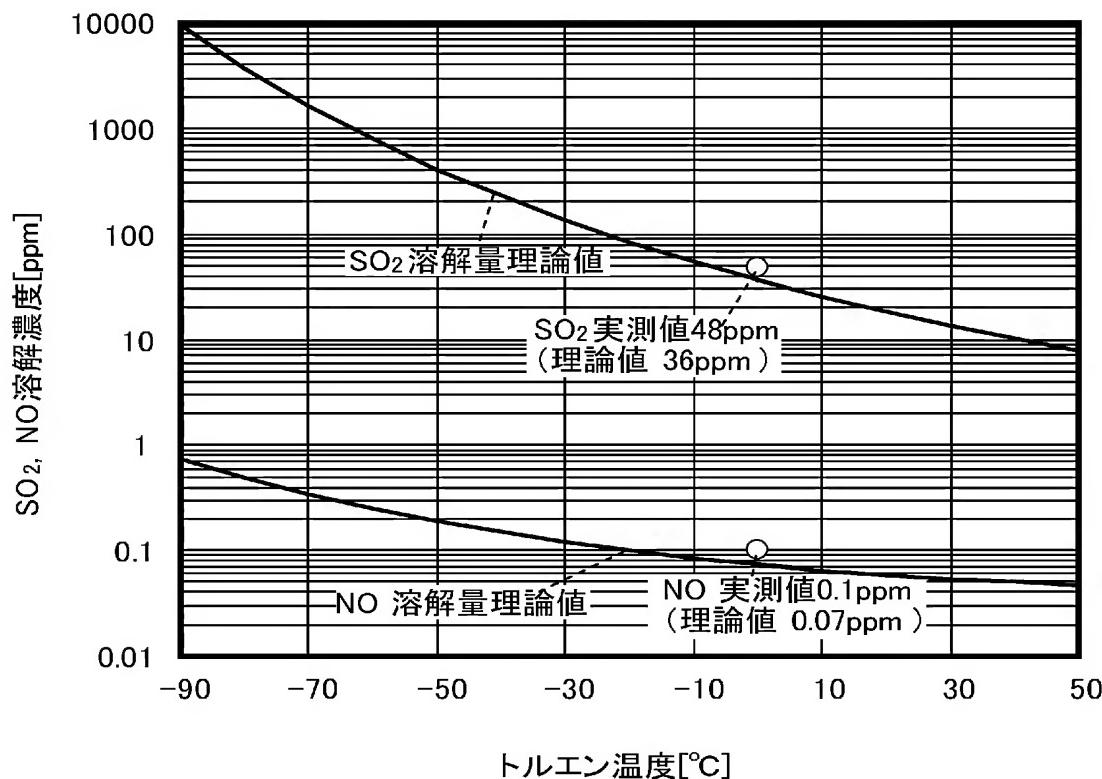


[図4C]

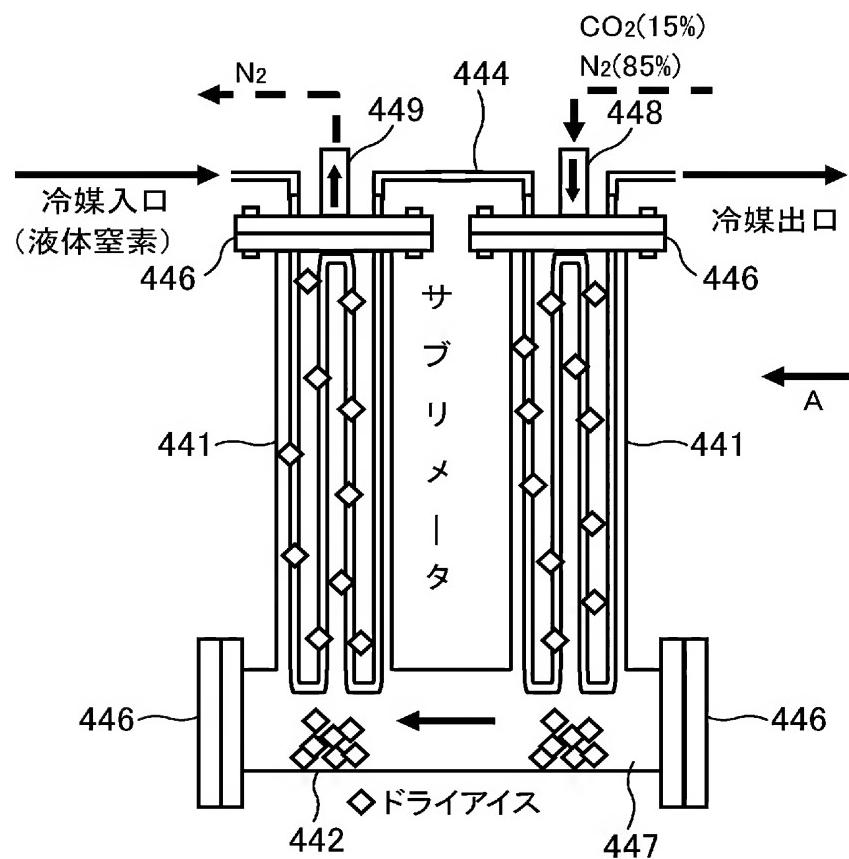
## ・模擬排ガスの組成

組成	濃度
$\text{N}_2$ vol %	98
$\text{CO}_2$ vol %	2
NO vol ppm	60
$\text{SO}_2$ vol ppm	60

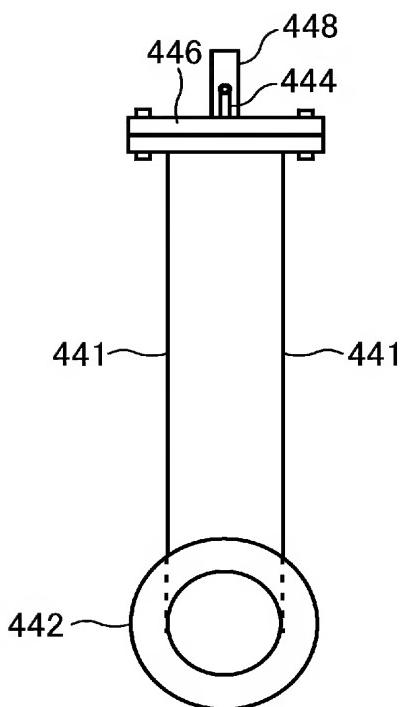
[図4D]



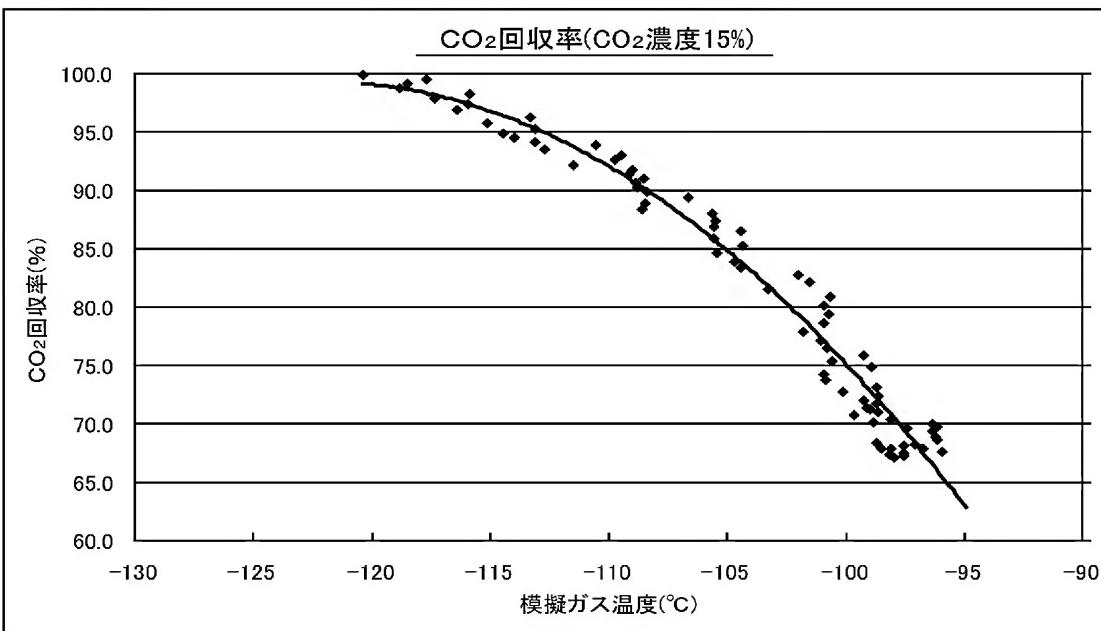
[図4E]



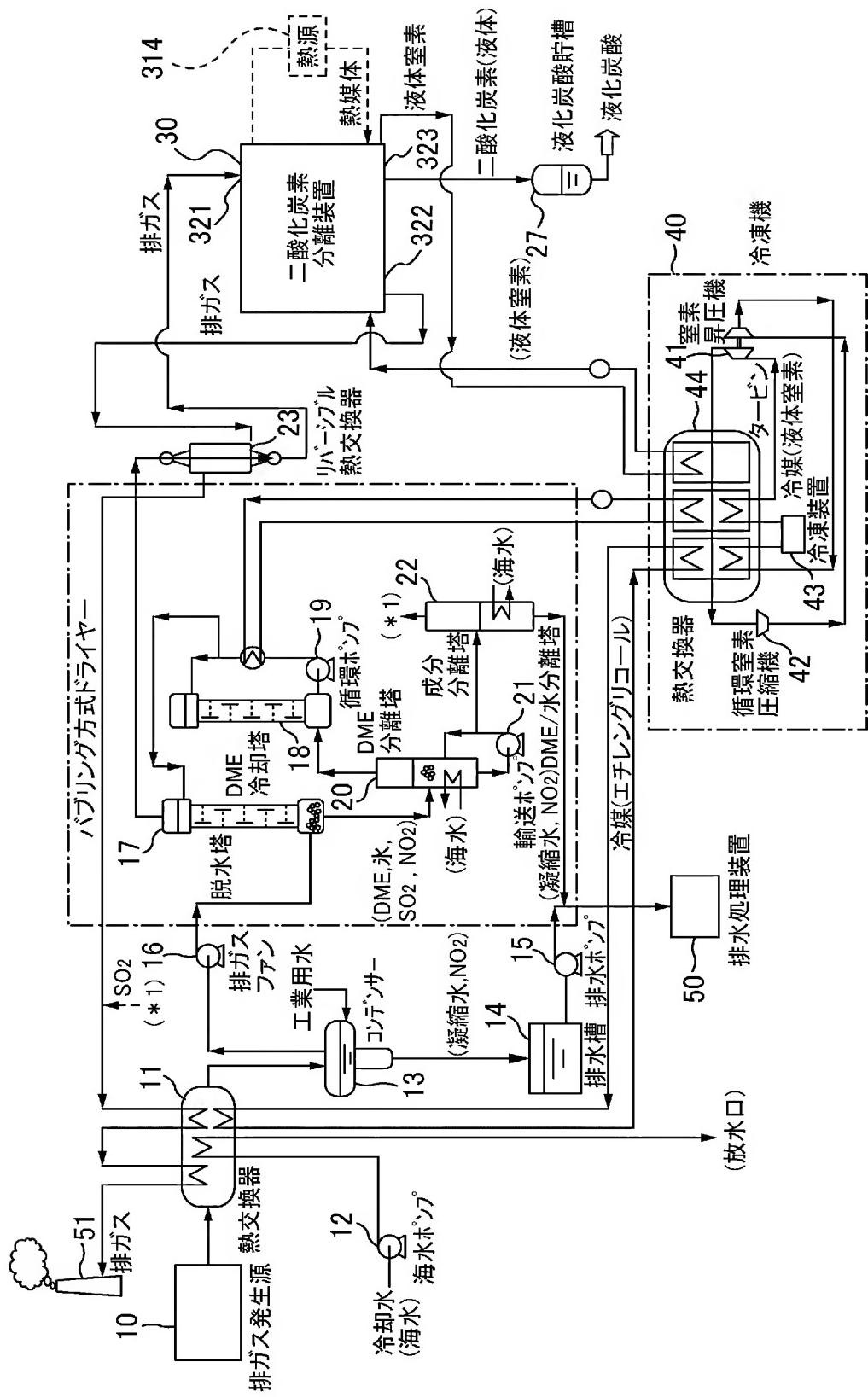
[図4F]



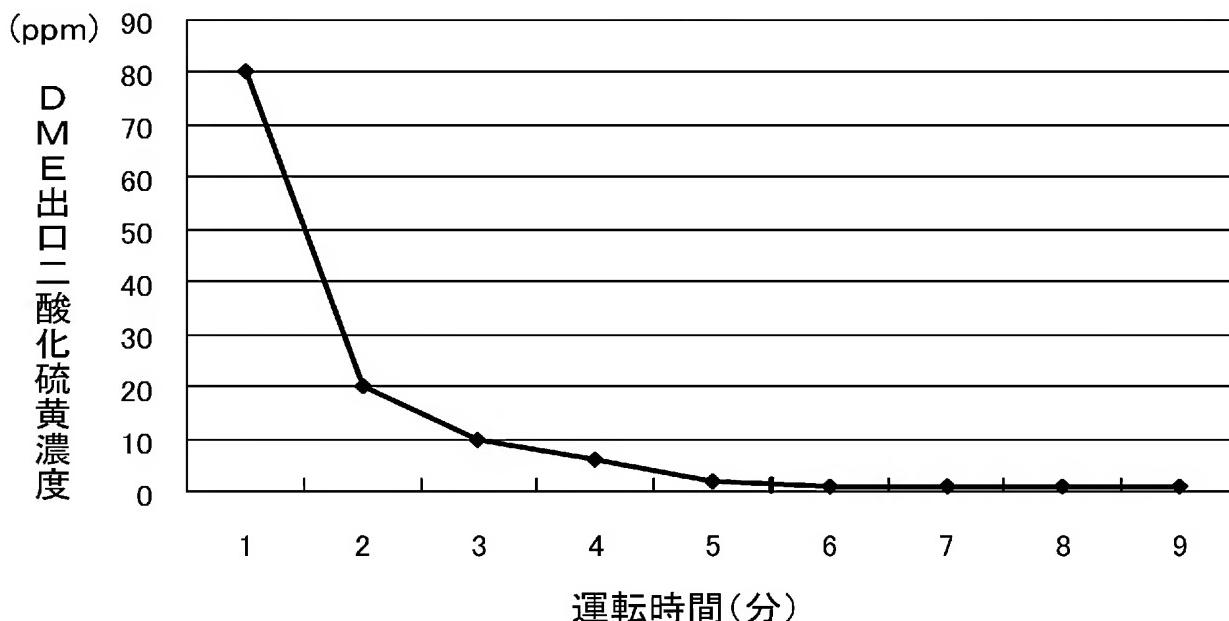
[図4G]



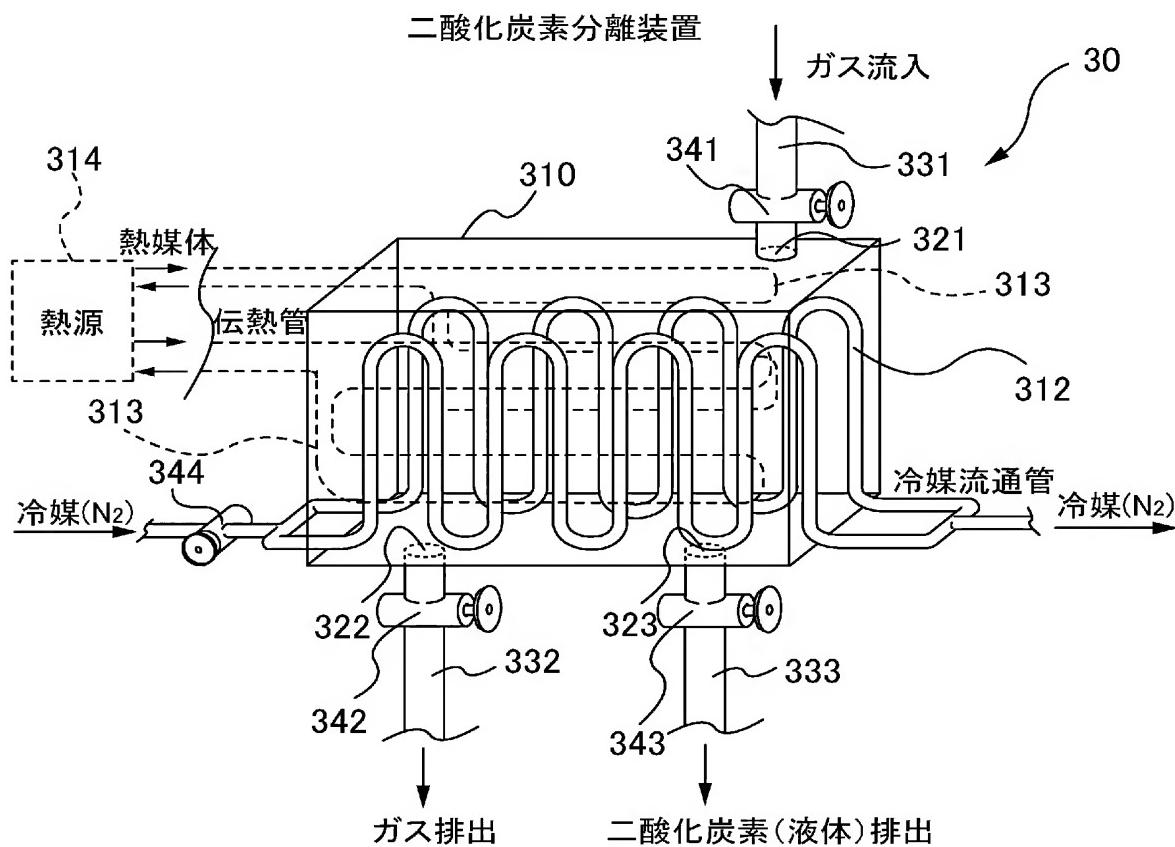
[図5]



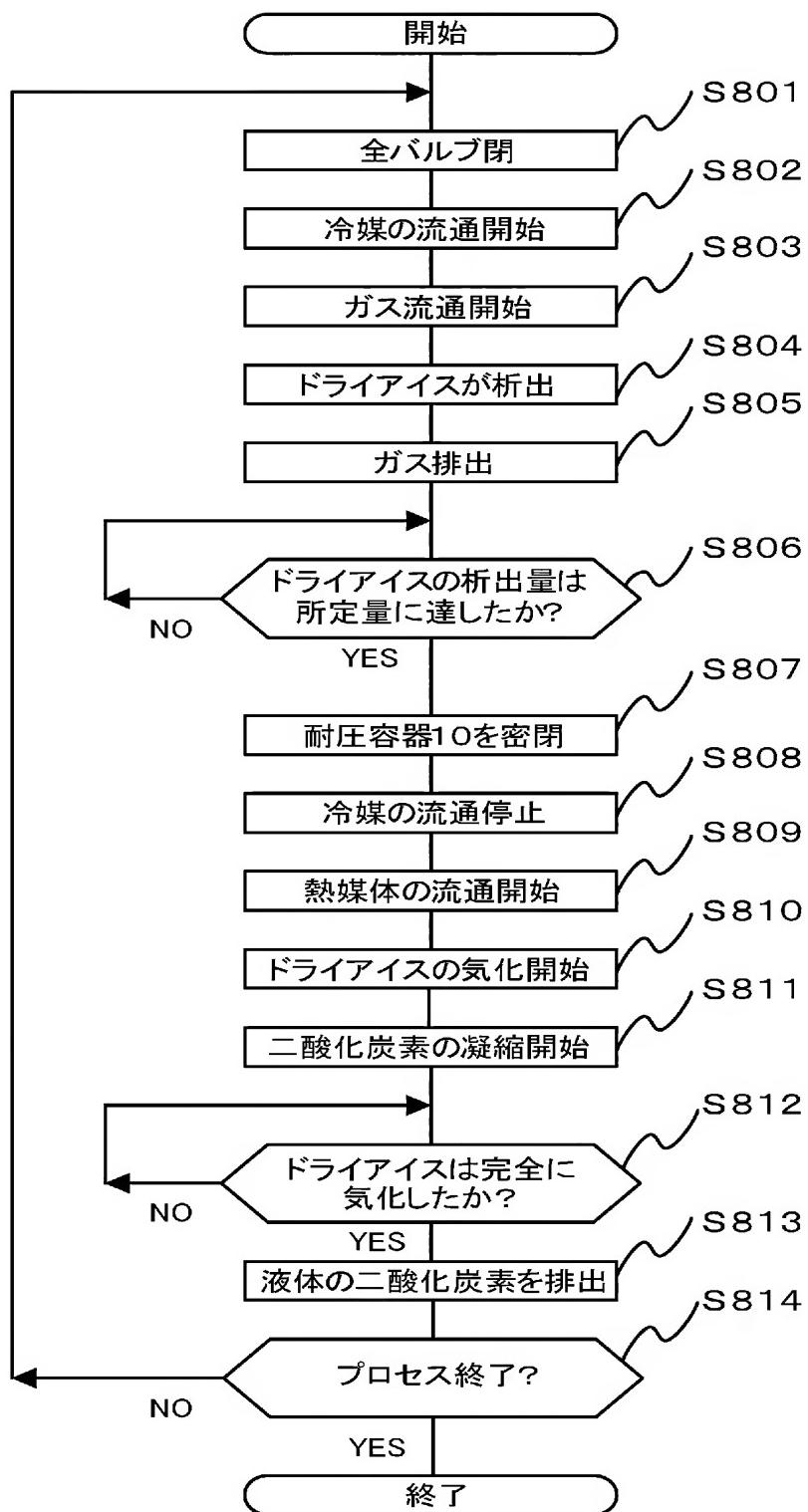
[図6]



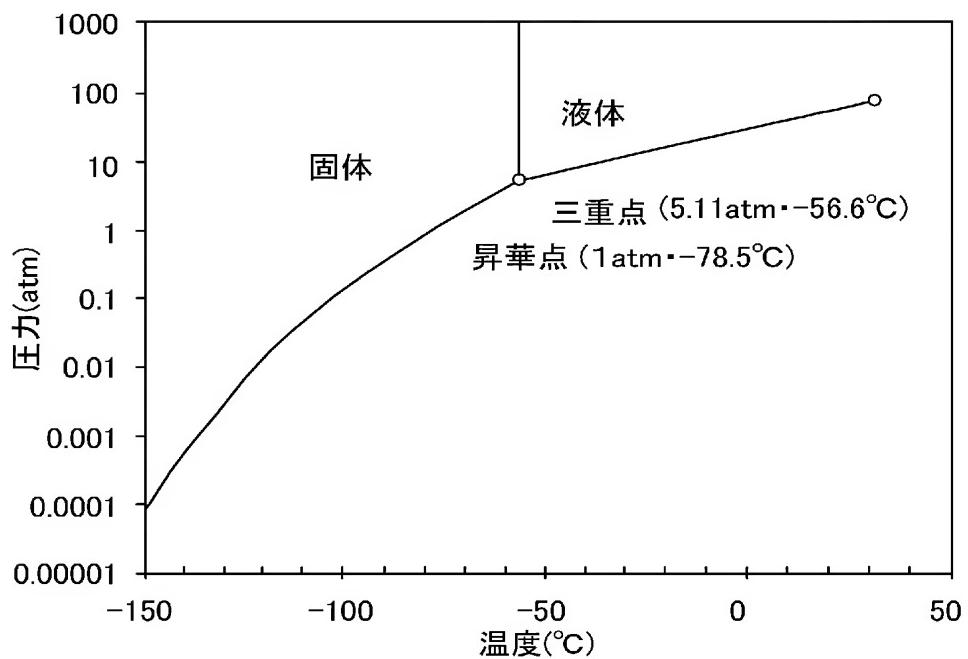
[図7]



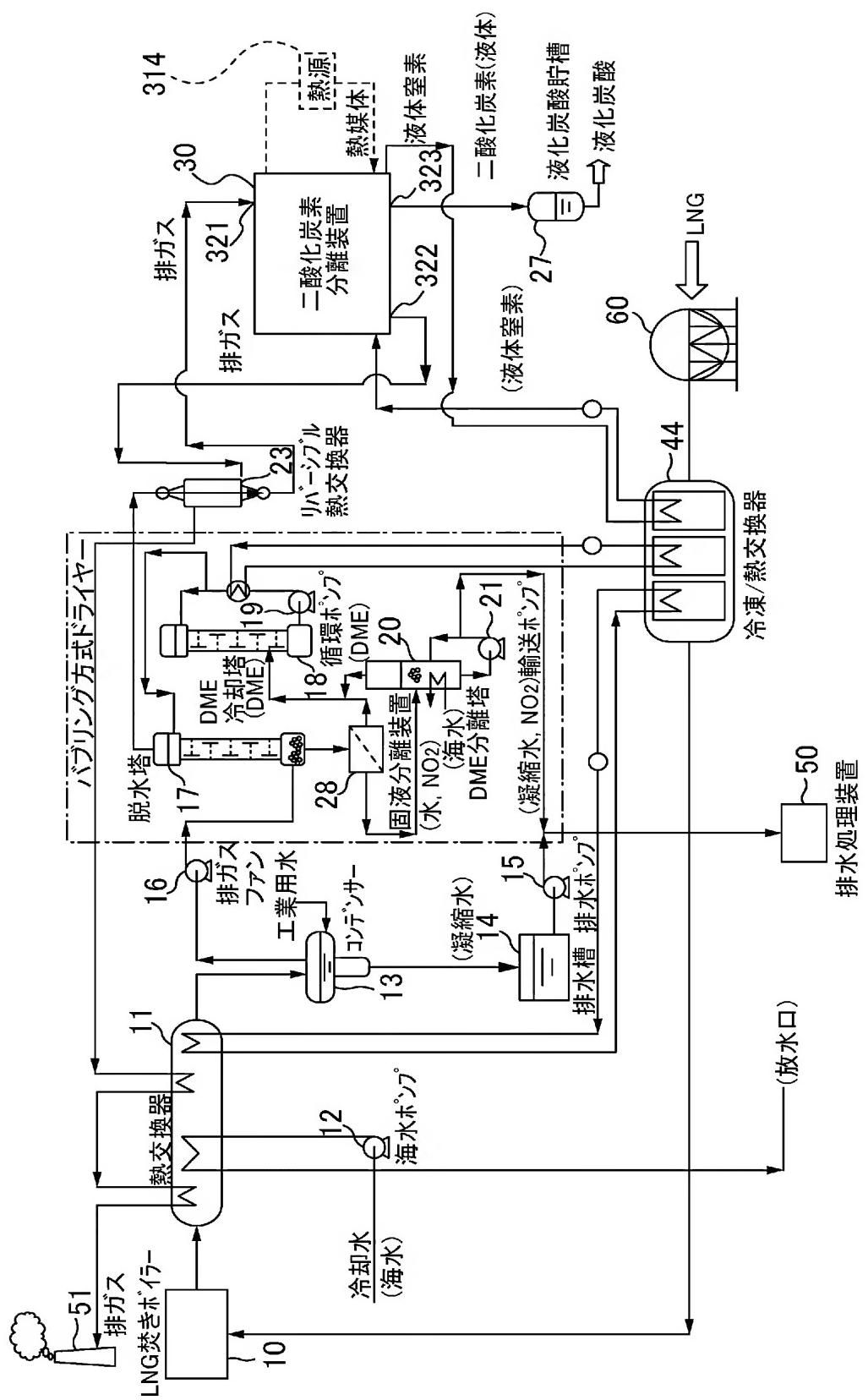
[図8]



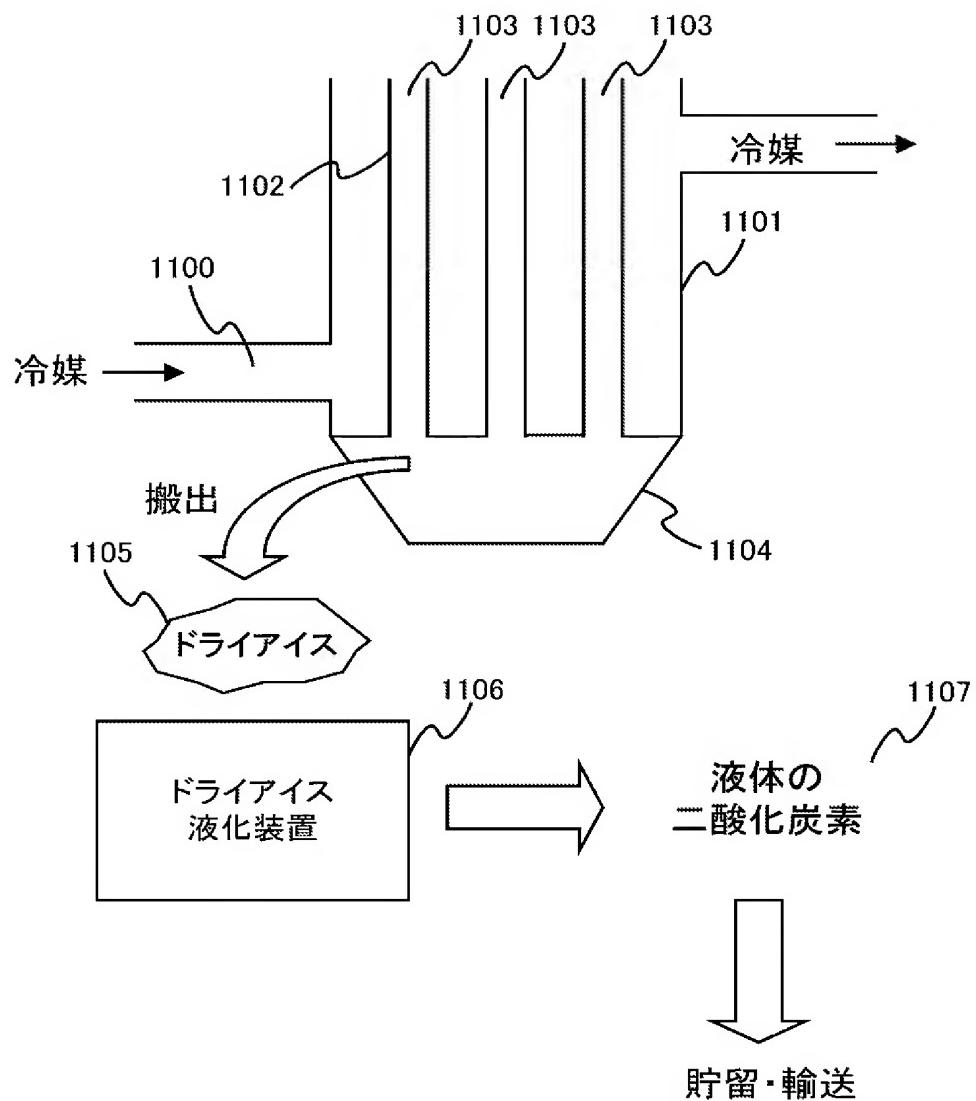
[図9]



[図10]



[図11]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003449

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/62, 53/50, 53/56, B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D5/00-8/00, 53/34-53/85, B01J19/00, F25J1/00-5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-172334 A (Rikuzo YAMANO), 05 September, 1985 (05.09.85), Full text; all drawings (Family: none)	1,2,7-11, 16-18
Y		3,4,12,13, 19,20,24-29, 33-37,40,41, 44,45
A		5,6,14,15, 21-23,30-32, 38,39,42,43
Y	JP 4-77308 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc.), 11 March, 1992 (11.03.92), Full text; all drawings (Family: none)	3,4,12,13, 19,24-28, 33-36
A		5,6,14,15, 21-23,30-32, 38,39,42,43

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 May, 2005 (26.05.05)Date of mailing of the international search report  
14 June, 2005 (14.06.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 1-115432 A (Juichi YAMAMOTO), 08 May, 1989 (08.05.89), Full text; all drawings (Family: none)	20, 29, 41 5, 6, 14, 15, 21-23, 30-32, 38, 39, 42, 43
X Y A	FR 2820052 A1 (ARMINES ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE DEVELOPPEMENT DES METHODES E PROCESSUS INDUSTRIELS), 02 August, 2002 (02.08.02), Full text; all drawings & JP 2004-532170 A & US 2004/148961 A1 & EP 1355716 A1 & WO 2002/60561 A	46-53 37, 40, 41, 44, 45 38, 39, 42, 43
A	JP 2000-24454 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003449

**Box No. II      Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III      Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions according to claims 1 to 45 relate to a method for treating an exhaust gas, which comprises passing an exhaust gas through a cooling medium, to cool the exhaust gas to a first temperature at which carbon dioxide is not solidified and a nitrogen oxide is liquefied or solidified, to thereby separate a nitrogen oxide, and then cooling the resultant exhaust gas to a second temperature at which carbon dioxide is solidified, to separate carbon dioxide. Whereas, the inventions according to claims 46 to 53 relate to a method for separating carbon dioxide which comprises passing a gas containing carbon dioxide through a pressure vessel to cool and solidify carbon dioxide,

(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003449

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

sealing the pressure vessel, raising the temperature of the solidified carbon dioxide to liquefy carbon dioxide by the pressure resulting from the vaporization of carbon dioxide, and discharging the liquefied carbon dioxide from the pressure vessel.

The inventions according to claims 1 to 45 and the inventions according to claims 46 to 53 both relate to the technique for separating carbon dioxide by solidification, and it is natural without citing any reference that such a technique is a known technique. Accordingly, the technique is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D53/62, 53/50, 53/56, B01J19/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D5/00-8/00, 53/34-53/85, B01J19/00, F25J1/00-5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 60-172334 A (山野陸三) 1985.09.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 7-11, 16-18
Y		3, 4, 12, 13, 19, 20, 24-29, 33-37, 40, 41, 44, 45
A		5, 6, 14, 15, 21-23, 30-32, 38, 39, 42, 43

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

26. 05. 2005

## 国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

山本 吾一

4Q 3128

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-77308 A (中国電力株式会社) 1992.03.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	3, 4, 12, 13, 19, 24-28, 33-36
A		5, 6, 14, 15, 21-23, 30-32, 38, 39, 42, 43
Y	JP 1-115432 A (山本十一) 1989.05.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	20, 29, 41
A		5, 6, 14, 15, 21-23, 30-32, 38, 39, 42, 43
X	FR 2820052 A1 (ARMINES ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE	46-53
Y	DEVELOPPEMENT DES METHODES E PROCESSUS INDUSTRIELS) 2002.08.02, 全文, 全図	37, 40, 41, 44, 45
A	& JP 2004-532170 A & US 2004/148961 A1 & EP 1355716 A1 & WO 2002/60561 A	38, 39, 42, 43
A	JP 2000-24454 A (中国電力株式会社, 三菱重工業株式会社) 2000.01.25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-45

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-45に係る発明は、排ガスを冷却媒体に流通させて、二酸化炭素を固化させないが窒素酸化物を液化または固化させる第1の温度に冷却して窒素酸化物を分離し、その後、排ガスを二酸化炭素を固化させる第2の温度に冷却することにより二酸化炭素を分離する排ガス処理方法に関するものである。また、請求の範囲46-53に係る発明は、二酸化炭素を含んだガスを耐圧容器に流通させて二酸化炭素を冷却固化し、耐圧容器を密閉し、固化した二酸化炭素を昇温させて二酸化炭素が気化することによる圧力によって二酸化炭素を液化し、液化した二酸化炭素を耐圧容器から排出する二酸化炭素の分離方法に関するものである。

そして、請求の範囲1-45に係る発明と請求の範囲46-53に係る発明は、どちらも二酸化炭素の固化による分離技術であるが、同技術は引例を示すまでもなく周知技術であるから、PCT規則13の意味における特別な技術的特徴とはいえない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。